

⑭ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3838467 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 38 38 467.1
㉑ Anmeldetag: 12. 11. 88
㉒ Offenlegungstag: 17. 5. 90

㉓ Int. Cl. 5:
G03 C 1/06
G 03 C 7/26
G 03 C 7/18
G 03 C 1/34
// C07C 149/243,
C07D 213/55,333/24

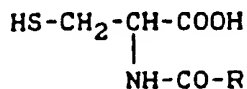
DE 3838467 A1

㉔ Anmelder:
Agfa-Gevaert AG, 5090 Leverkusen, DE

㉕ Erfinder:
Wagner, Klaus, Dr.; Öhlschläger, Hans, Dr., 5060
Bergisch Gladbach, DE

㉖ Fotografisches Aufzeichnungsmaterial

Fotografisches Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger
und mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogeni-
demulsionsschicht, die eine Verbindung der Formel



worin

R einen gegebenenfalls substituierten C₁-C₈-Alkylrest, ei-
nen gegebenenfalls substituierten C₂-C₈-Alkenylrest, einen
gegebenenfalls substituierten C₅-C₈-Cycloalkylrest, einen
gegebenenfalls substituierten Arylrest, einen gegebenen-
falls substituierten heterocyclischen Rest oder gegebenen-
falls substituiertes Amino bedeutet,
in wirksamer Menge enthält.

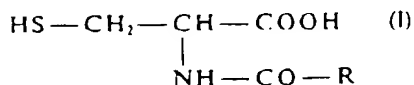
DE 3838467 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein fotografisches Aufzeichnungsmaterial, insbesondere ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial, das ein neues Antischleiermittel enthält.

Es ist bekannt, daß fotografische Silberhalogenidemulsionen gegen Schleierbildung durch Zusatz sogenannter Antischleiermittel geschützt werden müssen. Antischleiermittel haben neben ihrer erwünschten Wirkung auf die Stabilität der Emulsion üblicherweise die unerwünschte Wirkung, die Empfindlichkeit einer Emulsion zu drücken. Es besteht somit ständig die Aufgabe, Antischleiermittel zu finden, die einen günstigeren Kompromiß zwischen erwünschten und unerwünschten Eigenschaften bieten.

Es wurde nun gefunden, daß Verbindungen der allgemeinen Formel I



worin

R ein gegebenenfalls substituierten C_1-C_8 -Alkylrest, einen gegebenenfalls substituierten C_2-C_5 -Alkenylrest, einen gegebenenfalls substituierten C_5-C_6 -Cycloalkylrest, einen gegebenenfalls substituierten Arylrest, einen gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Rest oder gegebenenfalls substituiertes Amino

bedeutet, einerseits fotografischen Materialien ausgezeichnete Antischleierwirkung verleihen und andererseits die Empfindlichkeit einer Emulsion nur geringfügig beeinflussen.

Geeignete Heterocyclen R sind z. B. Furyl, Thienyl, Pyridyl und Triazinyl. Geeignete Substituenten der Reste R sind insbesondere Arylreste wie Phenyl, C_1-C_4 -Alkylgruppen (außer bei Alkyl und Alkenyl), Halogenatome wie Chlor und Brom, Hydroxy, C_1-C_4 -Alkoxy wie Methoxy und Ethoxy, Amino oder alkyl-substituiertes Amino, C_1-C_4 -Alkylthio und Nitro.

Geeignete Verbindungen der Formel I sind z. B.

Verbindung-Nr.	R
1	Methyl
2	Phenyl
3	Benzyl
4	2-Hydroxyethyl
5	Amino
6	4-Pyridyl
7	2-Pyridyl
8	2-Methoxyethyl
9	2-Dimethylaminoethyl
10	Aminocarbonylmethyl
11	Pyrrolidinylcarbonylmethyl
12	4-Tolyl
13	3-Bromphenyl
14	Anilino
15	3-Trifluormethylphenyl
16	4-Hydroxybenzyl
17	2-Thienylmethyl
18	4,6-Di(dimethylamino)-1,3,5-triazin-2-yl
19	Allyl
20	4-Nitrophenyl

Die Verbindungen der Formel I können nach dem von Krimmer et al. in Chemikerzeitung 111 (1987), Nr. 12, S. 357-361 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein fotografisches Material mit einem Träger und mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberhalogenidemulsion der wenigstens einen Silberhalogenidemulsionsschicht wenigstens eine Verbindung der Formel I in wirksamer Menge enthält.

Vorzugsweise werden 10^{-5} bis 10^{-2} mol/mol AgNO_3 , insbesondere $5 \cdot 10^{-5}$ bis 10^{-3} mol/mol AgNO_3 an Verbindung I eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können den Silberhalogenidemulsionen zu einem beliebigen Zeitpunkt vor dem Vergießen zu einer Schicht zugesetzt werden, beispielsweise während der Fällung, vor, während oder nach der chemischen Reifung, während oder nach der spektralen Sensibilisierung. Insbesondere werden sie nach der spektralen Sensibilisierung zugegeben.

Das erfindungsgemäße Antischleiermittel kann in strahlenempfindlichen Silberhalogenidmaterialien beliebiger Art eingesetzt werden, beispielsweise in Röntgenmaterialien, insbesondere aber in farbfotografischen Mate-

rialien.

In bevorzugten Verbindungen steht R für C₁–C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl oder Isopropyl, Aryl wie Phenyl, Chlorphenyl oder Methoxyphenyl, Heteroaryl wie Pyridyl und Thienyl.

Beispiele für farbfotografische Materialien sind Farbnegativfilme, Farbumkehrfilme, Farbpositivfilme, farbfotografisches Papier, farbumkehrfotografisches Papier, farbbempfindliche Materialien für das Farbdiffusionstransfer-Verfahren oder das Silberfarb-Bleichverfahren.

Geeignete Träger zur Herstellung farbfotografischer Materialien sind z. B. Filme und Folien von halbsynthetischen und synthetischen Polymeren, wie Cellulosenitrat, Celluloseacetat, Cellulosebutyrat, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyethylenterephthalat und Polycarbonat und mit einer Barytschicht oder α -Olefinpolymerschicht (z. B. Polyethylen) laminiertes Papier. Diese Träger können mit Farbstoffen und Pigmenten, beispielsweise Titandioxid, gefärbt sein. Sie können auch zum Zwecke der Abschirmung von Licht schwarz gefärbt sein. Die Oberfläche des Trägers wird im allgemeinen einer Behandlung unterzogen, um die Adhäsion der fotografischen Emulsionsschicht zu verbessern, beispielsweise einer Corona-Entladung mit nachfolgendem Antrag einer Substratschicht.

Die fotografischen Materialien enthalten üblicherweise mindestens je eine rotempfindliche, grüempfindliche und blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht sowie gegebenenfalls Zwischenschichten und Schutzschichten.

Wesentliche Bestandteile der fotografischen Emulsionsschichten sind Bindemittel, Silberhalogenidkörnchen und Farbkuppler.

Als Bindemittel wird vorzugsweise Gelatine verwendet. Diese kann jedoch ganz oder teilweise durch andere synthetische, halbsynthetische oder auch natürliche vorkommende Polymere ersetzt werden. Synthetische Gelatineersatzstoffe sind beispielsweise Polyvinylalkohol, Poly-N-vinylpyrrolidon, Polyacrylamide, Polyacrylsäure und deren Derivate, insbesondere deren Mischpolymerisate. Natürlich vorkommende Gelatineersatzstoffe sind beispielsweise andere Proteine wie Albumin oder Casein, Cellulose, Zucker, Stärke oder Alginat. Halbsynthetische Gelatineersatzstoffe sind in der Regel modifizierte Naturprodukte. Cellulosederivate wie Hydroxylalkylcellulose, Carboxymethylcellulose und Phthalylcellulose sowie Gelatinederivate, die durch Umsetzung mit Alkylierungs- oder Acylierungsmitteln oder durch Aufpfropfung von polymerisierbaren Monomeren erhalten worden sind, sind Beispiele hierfür.

Die Bindemittel sollen über eine ausreichende Menge an funktionellen Gruppen verfügen, so daß durch Umsetzung mit geeigneten Härtungsmitteln genügend widerstandsfähige Schichten erzeugt werden können. Solche funktionellen Gruppen sind insbesondere Aminogruppen, aber auch Carboxylgruppen, Hydroxylgruppen und aktive Methylengruppen.

Die vorzugsweise verwendete Gelatine kann durch sauren oder alkalischen Aufschluß erhalten sein. Es kann auch oxidierte Gelatine verwendet werden. Die Herstellung solcher Gelatinen wird beispielsweise in *The Science and Technology of Gelatine*, herausgegeben von A. G. Ward und A. Courts, Academic Press 1977, Seite 295 ff. beschrieben. Die jeweils eingesetzte Gelatine soll einen möglichst geringen Gehalt an fotografisch aktiven Verunreinigungen enthalten (Inertgelatine). Gelatine mit hoher Viskosität und niedriger Quellung sind besonders vorteilhaft.

Das als lichtempfindlicher Bestandteil in dem fotografischen Material befindliche Silberhalogenid kann als Halogenid Chlorid, Bromid oder Iodid bzw. Mischungen davon enthalten. Beispielsweise kann der Halogenidanteil wenigstens einer Schicht zu 0 bis 15 Mol-% aus Iodid, zu 0 bis 100 Mol-% auch Chlorid und zu 0 bis 100 Mol-% aus Bromid bestehen. Im Falle von Farbnegativ- und Farbumkehrfilmen werden üblicherweise Silberhalogenidemulsionen, im Falle von Farbnegativ- und Farbumkehrpapier üblicherweise Silberhalogenidbromidemulsionen, die entweder überwiegend aus Silberbromid oder überwiegend aus Silberchlorid bestehen, verwendet. Es kann sich um überwiegend kompakte Kristalle handeln, die z. B. regulär kubisch oder oktaedrisch sind oder Übergangsformen aufweisen können. Vorzugsweise können aber auch plättchenförmige Kristalle vorliegen, deren durchschnittliches Verhältnis von Durchmesser zu Dicke bevorzugt wenigstens 5 : 1 ist, wobei der Durchmesser eines Kornes definiert ist als der Durchmesser eines Kreises mit einem Kreisinhalt entsprechend der projizierten Fläche des Kornes. Die Schichten können aber auch tafelförmige Silberhalogenidkristalle aufweisen, bei denen das Verhältnis von Durchmesser zu Dicke wesentlich größer als 5 : 1 ist, z. B. 12 : 1 bis 30 : 1.

Die Silberhalogenidkörner können auch einen mehrfach geschichteten Kornaufbau aufweisen, im einfachsten Fall mit einem inneren und einem äußeren Kornbereich (core/shell), wobei die Halogenidzusammensetzung und/oder sonstige Modifizierungen, wie z. B. Dotierungen der einzelnen Kornbereiche unterschiedlich sind. Die mittlere Korngröße der Emulsionen liegt vorzugsweise zwischen 0,2 μ m und 2,0 μ m, die Korngrößenverteilung kann sowohl homo- als auch heterodispers sein. Homodisperse Korngrößenverteilung bedeutet, daß 95% der Körner nicht mehr als $\pm 30\%$ von der mittleren Korngröße abweichen. Die Emulsionen können neben dem Silberhalogenid auch organische Silbersalze enthalten, z. B. Silberbenzotriazol oder Silberbehenat.

Es können zwei oder mehrere Arten von Silberhalogenidemulsionen, die getrennt hergestellt werden, als Mischung verwendet werden.

Die fotografischen Emulsionen können nach verschiedenen Methoden (z. B. P. Glafkides, *Chimie et Physique Photographique*, Paul Montel, Paris [1967], G. F. Duffin, *Photographic Emulsion Chemistry*, The Focal Press, London [1966], V. L. Zelikman et al., *Making and Coating Photographic Emulsion*, The Focal Press, London [1966]) aus löslichen Silbersalzen und löslichen Halogeniden hergestellt werden.

Die Fällung des Silberhalogenids erfolgt bevorzugt in Gegenwart des Bindemittels und kann im sauren, neutralen oder alkalischen pH-Bereich durchgeführt werden, wobei vorzugsweise Silberhalogenidkomplexbildner zusätzlich verwendet werden. Zu letzteren gehören z. B. Ammoniak, Thioether, Imidazol, Ammoniumthiocyanat oder überschüssiges Halogenid. Die Zusammenführung der wasserlöslichen Silbersalze und der Halogenide erfolgt wahlweise nacheinander nach dem single-jet- oder gleichzeitig nach dem double-jet-Verfahren oder nach beliebiger Kombination beider Verfahren. Bevorzugt wird die Dosierung mit steigenden Zuflußraten,

wobei die "kritische" Zufuhrgeschwindigkeit, bei der gerade noch keine Neukeime entstehen, nicht überschritten werden sollte. Der pAg-Bereich kann während der Fällung in weiten Grenzen variieren, vorzugsweise wird das sogenannte pAg-gesteuerte Verfahren benutzt, bei dem ein bestimmter pAg-Wert konstant gehalten oder ein definiertes pAg-Profil während der Fällung durchfahren wird. Neben der bevorzugten Fällung bei Halogenid-überschuß ist aber auch die sogenannte inverse Fällung bei Silberionenüberschuß möglich. Außer durch Fällung können die Silberhalogenidkristalle auch durch physikalische Reifung (Ostwaldreifung), in Gegenwart von überschüssigem Halogenid und/oder Silberhalogenidkomplexierungsmittel wachsen. Das Wachstum der Emulsionskörner kann sogar überwiegend durch Ostwaldreifung erfolgen, wobei vorzugsweise eine feinkörnige, sogenannte Lippmann-Emulsion, mit einer schwerer löslichen Emulsion gemischt und auf letzterer umgelöst wird.

Während der Fällung und/oder der physikalischen Reifung der Silberhalogenidkörner können auch Salze oder Komplexe von Metallen, wie Cd, Zn, Pb, Tl, Bi, Ir, Rh, Fe vorhanden sein.

Ferner kann die Fällung auch in Gegenwart von Sensibilisierungsfarbstoffen erfolgen. Komplexierungsmittel und/oder Farbstoffe lassen sich zu jedem beliebigen Zeitpunkt unwirksam machen, z. B. durch Änderung des pH-Wertes oder durch eine oxidative Behandlung.

Nach abgeschlossener Kristallbildung oder auch schon zu einem früheren Zeitpunkt werden die löslichen Salze aus der Emulsion entfernt, z. B. durch Nudeln und Waschen, durch Flocken und Waschen, durch Ultrafiltration oder durch Ionenaustauscher.

Die Silberhalogenidemulsion wird im allgemeinen einer chemischen Sensibilisierung unter definierten Bedingungen — pH, pAg, Temperatur, Gelatine-, Silberhalogenid- und Sensibilisatorkonzentration — bis zum Erreichen des Empfindlichkeits- und Schleieroptimums unterworfen. Die Verfahrensweise ist z. B. bei H. Friese "Die Grundlagen der Photographischen Prozesse mit Silberhalogeniden" Seite 675—734, Akademische Verlagsgesellschaft (1968) beschrieben.

Dabei kann die chemische Sensibilisierung unter Zusatz von Verbindungen von Schwefel, Selen, Tellur und/oder Verbindungen der Metalle der VIII. Nebengruppe des Periodensystems (z. B. Gold, Platin, Palladium, Iridium) erfolgen, weiterhin können Thiocyanatverbindungen, oberflächenaktive Verbindungen, wie Thioether, heterocyclische Stickstoffverbindungen (z. B. Imidazole, Azaindene) oder auch spektrale Sensibilisatoren (beschrieben z. B. bei F. Hamer "The Cyanine Dyes and Related Compounds", 1964, bzw. Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 18, S. 431 ff. und Research Disclosure Nr. 17643, Abschnitt III) zugegeben werden. Ersatzweise oder zusätzlich kann eine Reduktionssensibilisierung unter Zugabe von Reduktionsmitteln (Zinn(-II)-Salze, Amine, Hydrazinderivate, Aminoborane, Silane, Formamidinsulfinsäure) durch Wasserstoff, durch niedrigen pAg (z. B. kleiner 5) und/oder hohen pH (z. B. über 8) durchgeführt werden.

Die fotografischen Emulsionen können neben den erfindungsgemäßen Verbindungen noch weitere Verbindungen zur Verhinderung der Schleierbildung oder zur Stabilisierung der fotografischen Funktion während der Produktion, der Lagerung oder der fotografischen Verarbeitung enthalten.

Besonders geeignet sind Azaindene, vorzugsweise Tetra- und Pentaazaindene, insbesondere solche, die mit Hydroxyl- oder Aminogruppen substituiert sind. Derartige Verbindungen sind z. B. von Birr, Z. Wiss. Phot. 47 (1952), S. 2—58 beschrieben worden. Weiter können als Antischleiermittel Salze von Metallen wie Quecksilber oder Cadmium, aromatische Sulfon- oder Sulfinsäuren wie Benzolsulfinsäure, oder stickstoffhaltige Heterocyclen wie Nitrobenzimidazol, Nitroindazol, gegebenenfalls substituierte Benzotriazole oder Benzthiazoliumsalze eingesetzt werden. Besonders geeignet sind Mercaptogruppen enthaltende Heterocyclen, z. B. Mercaptobenzthiazole, Mercaptobenzimidazole, Mercaptotetrazole, Mercaptothiadiazole, Mercaptopyrimidine, wobei diese Mercaptoazole auch eine wasserlöslichmachende Gruppe, z. B. eine Carboxylgruppe oder Sulfogruppe, enthalten können. Weitere geeignete Verbindungen sind in Research Disclosure Nr. 17643 (1978), Abschnitt VI, veröffentlicht.

Die Stabilisatoren können den Silberhalogenidemulsionen vor, während oder nach deren Reifung zugesetzt werden. Selbstverständlich kann man die Verbindungen auch anderen fotografischen Schichten, die einer Halogensilberschicht zugeordnet sind, zusetzen.

Es können auch Mischungen aus zwei oder mehreren der genannten Verbindungen eingesetzt werden.

Die fotografischen Emulsionsschichten oder andere hydrophile Kolloidschichten des erfindungsgemäß hergestellten lichtempfindlichen Materials können oberflächenaktive Mittel für verschiedene Zwecke enthalten, wie Überzugshilfen, zur Verhinderung der elektrischen Aufladung, zur Verbesserung der Gleiteigenschaften, zum Emulgieren der Dispersion, zur Verhinderung der Adhäsion und zur Verbesserung der fotografischen Charakteristika (z. B. Entwicklungsbeschleunigung, hoher Kontrast, Sensibilisierung usw.). Neben natürlichen oberflächenaktiven Verbindungen, z. B. Saponin, finden hauptsächlich synthetische oberflächenaktive Verbindungen (Tenside) Verwendung: nicht-ionische Tenside, z. B. Alkylenoxidverbindungen, Glycerinverbindungen oder Glycidolverbindungen, kationische Tenside, z. B. höhere Alkylamine, quartäre Ammoniumsalze, Pyridinverbindungen und andere heterocyclische Verbindungen, Sulfoniumverbindungen oder Phosphoniumverbindungen, anionische Tenside, enthaltend eine Säuregruppe, z. B. Carbonsäure-, Sulfonsäure-, eine Phosphorsäure-, Schwefelsäureester- oder Phosphorsäureestergruppe, ampholytische Tenside, z. B. Aminosäure- und Aminosulfonsäureverbindungen sowie Schwefel- oder Phosphorsäureester eines Aminoalkohols.

Die fotografischen Emulsionen können unter Verwendung von Methinfarbstoffen oder anderen Farbstoffen spektral sensibilisiert werden. Besonders geeignete Farbstoffe sind Cyaninfarbstoffe, Merocyaninfarbstoffe und komplexe Merocyaninfarbstoffe.

Eine Übersicht über die als Spektralsensibilisatoren geeigneten Polymethinfarbstoffe, deren geeignete Kombinationen und supersensibilisierend wirkenden Kombinationen enthält Research Disclosure 17643/1978 in Abteilung IV.

Insbesondere sind die folgenden Farbstoffe — geordnet nach Spektralgebieten — geeignet:

1. als Rotsensibilisatoren

9-Ethylcarbocyanine mit Benzthiazol, Benzselenazol oder Naphthothiazol als basische Endgruppen, die in 5- und/oder 6-Stellung durch Halogen, Methyl, Methoxy, Carbalkoxy, Aryl substituiert sein können sowie 9-Ethyl-naphthoxathia- bzw. -selencarbocyanine und 9-Ethyl-naphthothiaoxa- bzw. -benzimidazocarbocyanine, vorausgesetzt, daß die Farbstoffe mindestens eine Sulfoalkylgruppe am heterocyclischen Stickstoff tragen. 5

2. als Grünsensibilisatoren

9-Ethylcarbocyanine mit Benzoxazol, Naphthoxazol oder einem Benzoxazol und einem Benzthiazol als basische Endgruppen sowie Benzimidazocarbocyanine, die ebenfalls weiter substituiert sein können und ebenfalls mindestens eine Sulfoalkylgruppe am heterocyclischen Stickstoff enthalten müssen. 10

3. als Blausensibilisatoren

symmetrische oder asymmetrische Benzimidazo-, Oxa-, Thia- oder Selenacyanine mit mindestens einer Sulfoalkylgruppe am heterocyclischen Stickstoff und gegebenenfalls weiteren Substituenten am aromatischen Kern, sowie Apomerocyanine mit einer Rhodaningruppe. 15

Als Beispiele seien, insbesondere für Negativ- und Umkehrfilm, die nachfolgend aufgeführten Rotsensibilisatoren RS, Grünsensibilisatoren GS und Blausensibilisatoren BS genannt, die jeweils einzeln oder in Kombination untereinander eingesetzt werden können, z. B. RS 1 und RS 2, sowie GS 1 und GS 2. 20

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



- 15

- 30

- 25

- 39

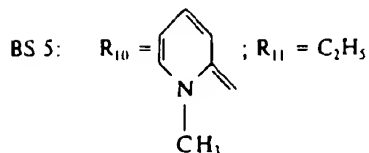
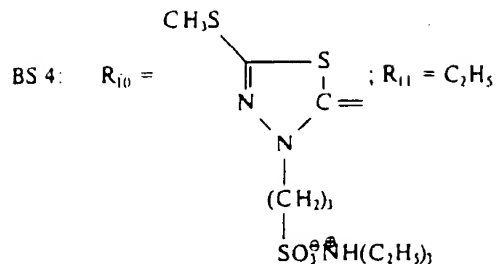
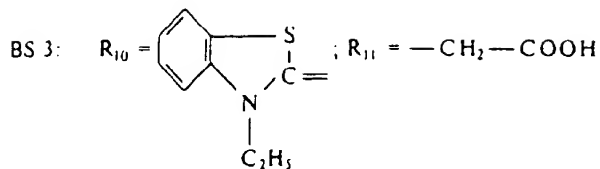
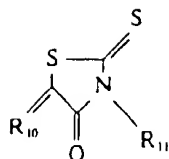
- 40

- 4.



- 2

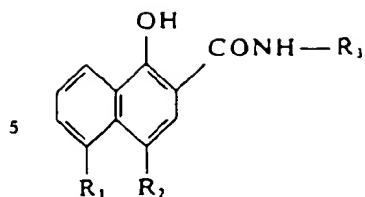




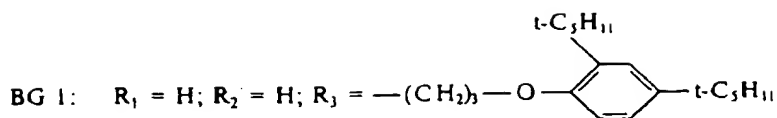
Auf Sensibilisatoren kann verzichtet werden, wenn für einen bestimmten Spektralbereich die Eigenempfindlichkeit des Silberhalogenids ausreichend ist, beispielsweise die Blauempfindlichkeit von Silberbromiden.

Den unterschiedlich sensibilisierten Emulsionsschichten werden nicht diffundierende monomere oder polymere Farbkuppler zugeordnet, die sich in der gleichen Schicht oder in einer dazu benachbarten Schicht befinden können. Gewöhnlich werden den rot empfindlichen Schichten Blaugrünkuppler, den grün empfindlichen Schichten Purpurkuppler und den blau empfindlichen Schichten Gelbkuppler zugeordnet.

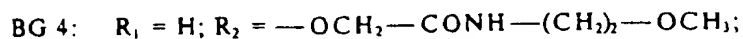
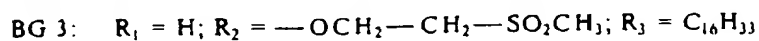
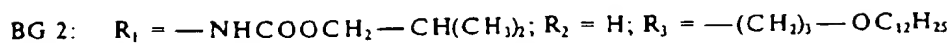
Farbkuppler zur Erzeugung des blaugrünen Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler vom Phenol- oder α -Naphtholtyp; geeignete Beispiele hierfür sind



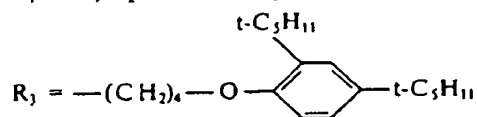
10



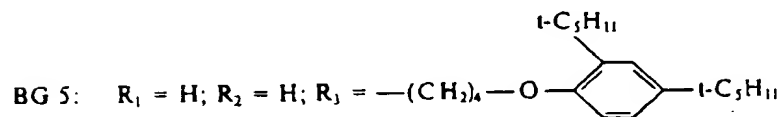
15



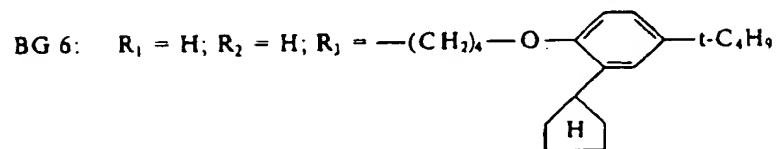
20



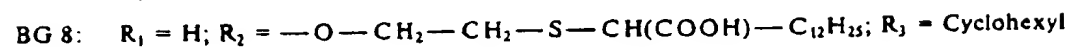
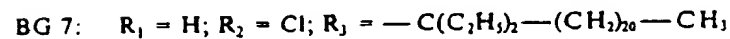
25



30



35



40

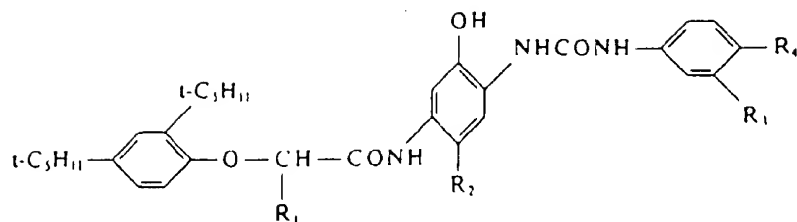
45

50

55

60

65



BG 9: $R_1 = -C_4H_9$; $R_2 = H$; $R_3 = -CN$; $R_4 = Cl$

BG 10: $R_1 = -C_4H_9$; $R_2 = H$; $R_3 = H$; $R_4 = -SO_2CHF_2$

BG 11: $R_1 = -C_4H_9$; $R_2 = -O-C_6H_4-C(CH_3)_2-CH_2-t-C_4H_9$; $R_3 = H$; $R_4 = -CN$

BG 12: $R_1 = -C_2H_5$; $R_2 = H$; $R_3 = H$; $R_4 = -SO_2CH_3$

BG 13: $R_1 = -C_4H_9$; $R_2 = H$; $R_3 = H$; $R_4 = -SO_2-C_4H_9$

BG 14: $R_1 = -C_4H_9$; $R_2 = H$; $R_3 = -CN$; $R_4 = -CN$

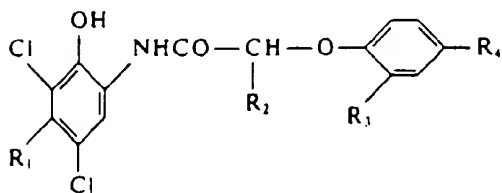
BG 15: $R_1 = -C_4H_9$; $R_2 = H$; $R_3 = H$; $R_4 = -SO_2-CH_2-CHF_2$

BG 16: $R_1 = -C_2H_5$; $R_2 = H$; $R_3 = H$; $R_4 = -SO_2CH_2-CHF-C_3H_7$

BG 17: $R_1 = -C_4H_9$; $R_2 = H$; $R_3 = H$; $R_4 = F$

BG 18: $R_1 = -C_4H_9$; $R_2 = H$; $R_3 = H$; $R_4 = -SO_2CH_3$

BG 19: $R_1 = -C_4H_9$; $R_2 = H$; $R_4 = -CN$



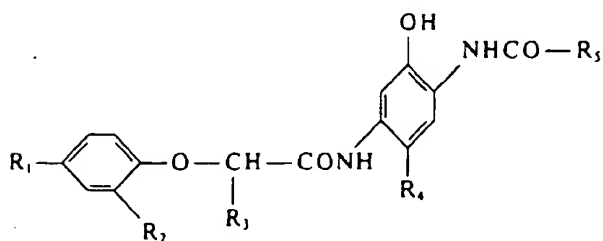
BG 20: $R_1 = -CH_3$; $R_2 = -C_2H_5$; $R_3, R_4 = -t-C_3H_{11}$

BG 21: $R_1 = -CH_3$; $R_2 = H$; $R_3, R_4 = -t-C_3H_{11}$

BG 22: $R_1 = -C_2H_5$; $R_2 = -C_2H_5$; $R_3, R_4 = -t-C_3H_{11}$

BG 23: $R_1 = -C_2H_5$; $R_2 = -C_4H_9$; $R_3, R_4 = -t-C_3H_{11}$

BG 24: $R_1 = -C_2H_5$; $R_2 = -C_4H_9$; $R_3, R_4 = -t-C_4H_9$



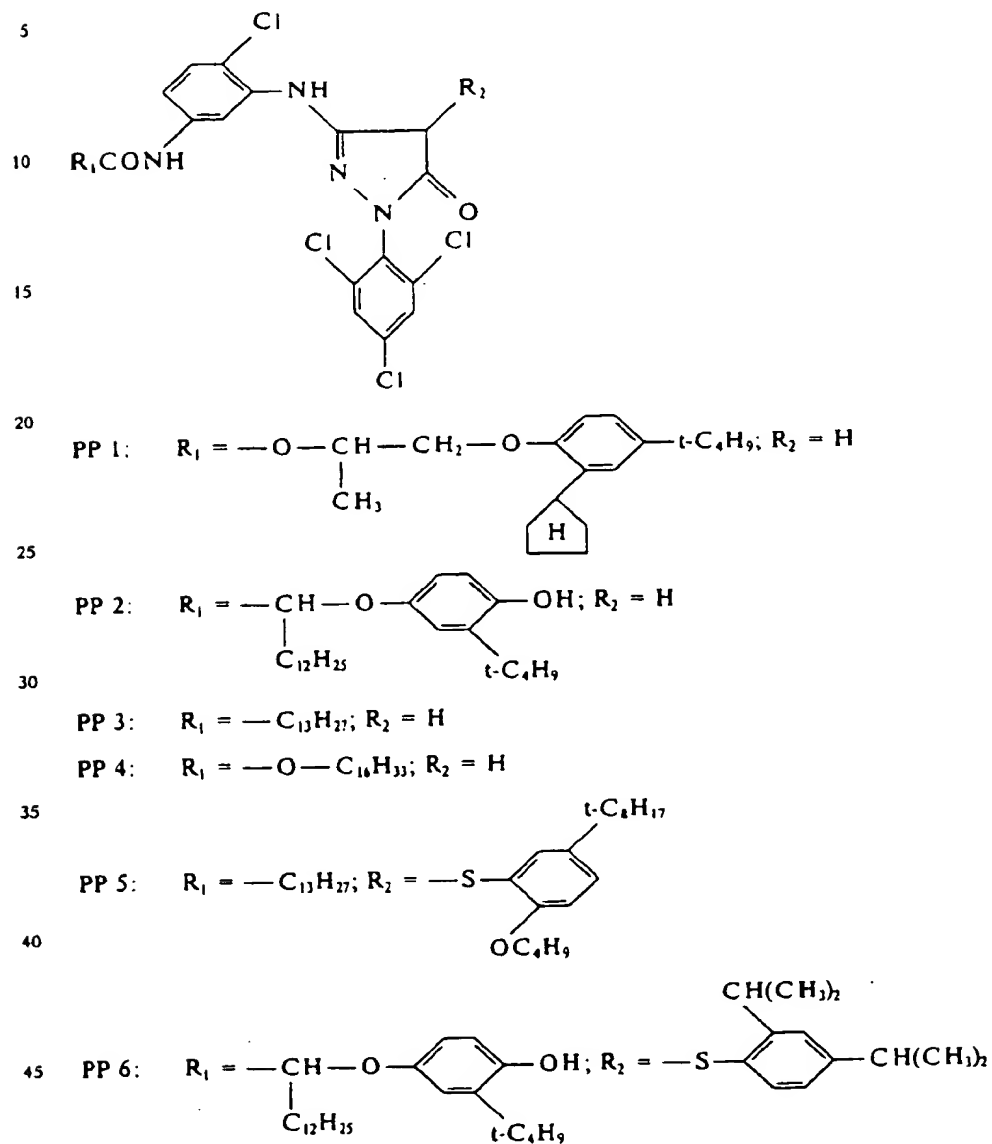
BG 25: $R_1, R_2 = -t-C_3H_{11}$; $R_3 = -C_4H_9$; $R_4 = H$; $R_5 = -C_3F_7$

BG 26: $R_1 = -NHCO_2-C_4H_9$; $R_2 = H$; $R_3 = -C_{12}H_{25}$; $R_4 = Cl$; $R_5 = Phenyl$

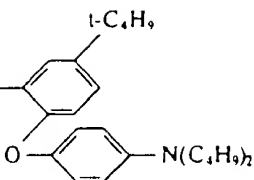
BG 27: $R_1, R_2 = -t-C_3H_{11}$; $R_3 = Cl$; $R_4 = -CH(CH_3)_2$; $R_5 = Cl$; $R_6 = Pentafluorophenyl$

BG 28: $R_1 = -t-C_3H_{11}$; $R_2 = Cl$; $R_3 = -C_6H_{13}$; $R_4 = Cl$; $R_5 = -2-Chlorophenyl$

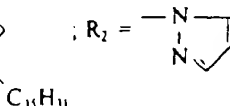
Farbkuppler zur Erzeugung des purpurnen Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler vom Typ des 5-Pyrazolons, des Indazolons oder der Pyrazoloazole; geeignete Beispiele hierfür sind



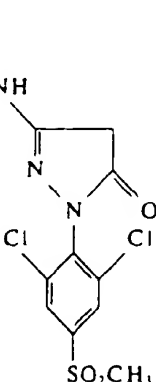
PP 7:



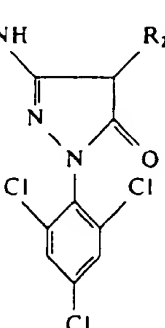
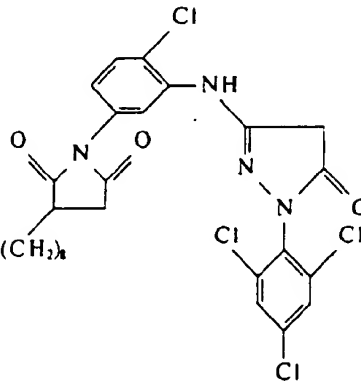
PP 8:



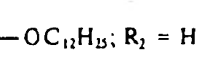
pp 9:



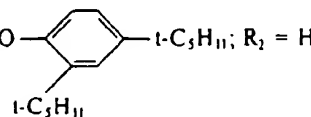
PP 10:

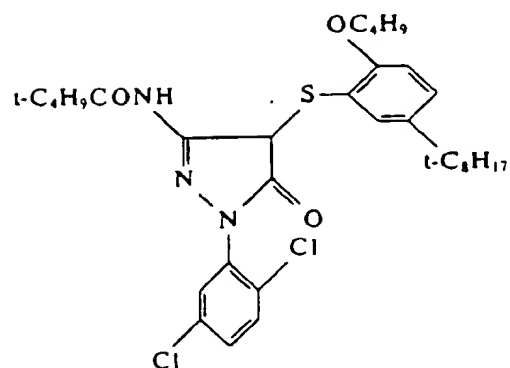
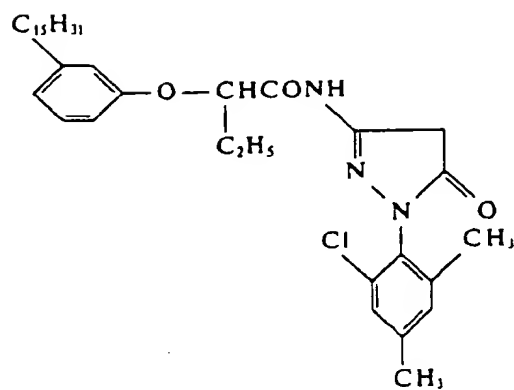
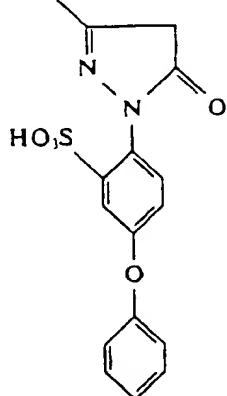
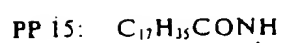
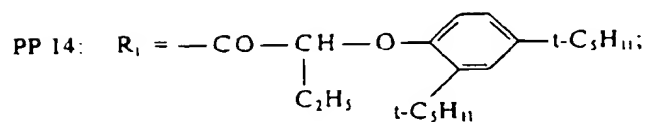
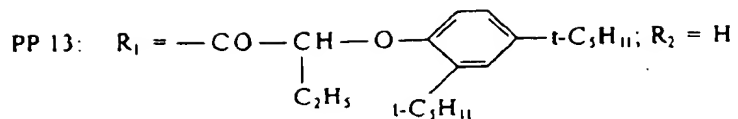


PP 11:



PP 12:

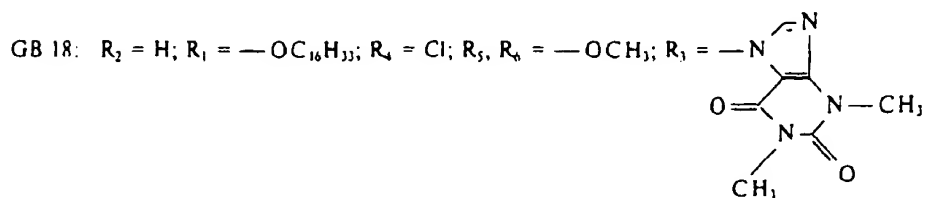
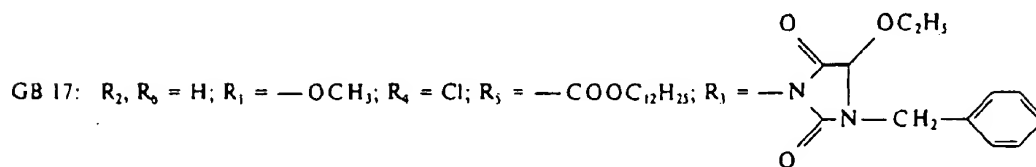
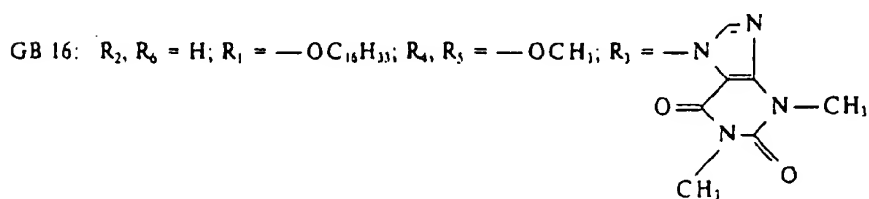
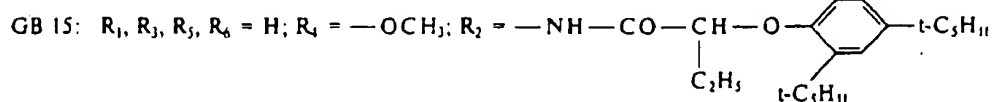
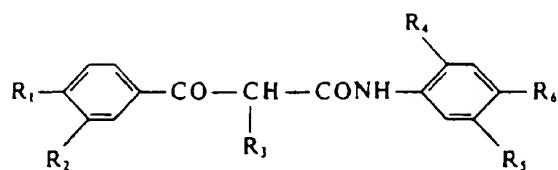
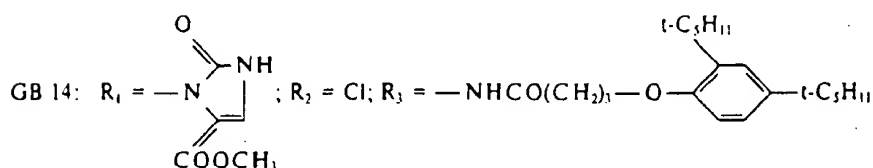
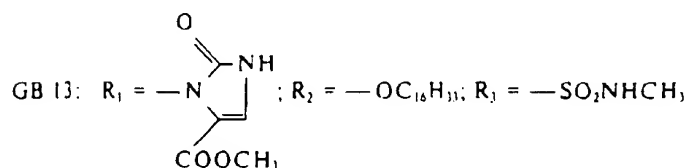
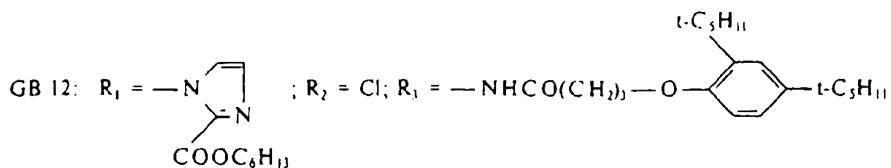
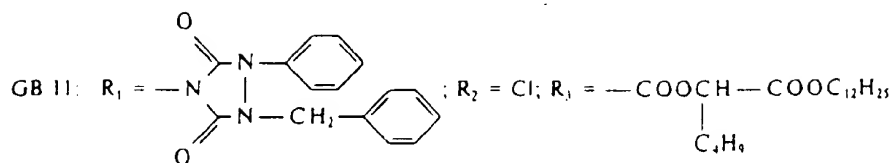


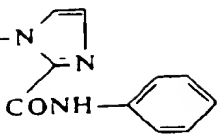


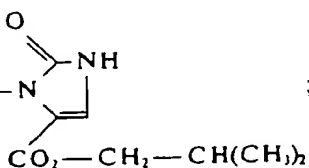


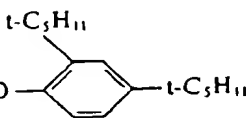
45

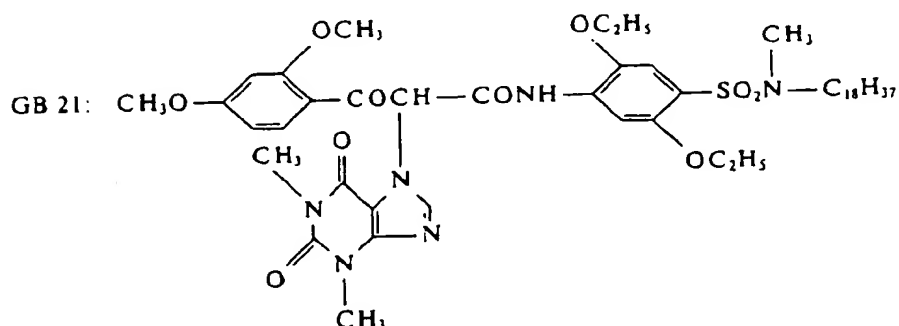




GB 19: $R_2, R_5 = H$; $R_1 = -OC_{16}H_{33}$; $R_4 = -OCH_3$; $R_3 = -N$ ; $R_6 = -SO_2N(CH_3)_2$

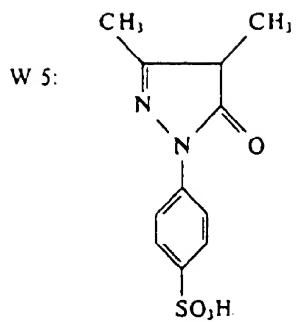
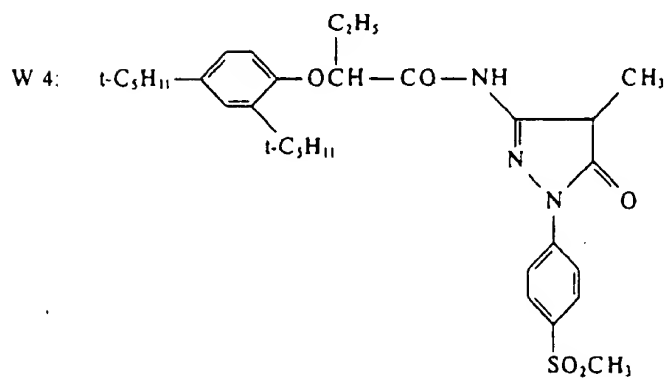
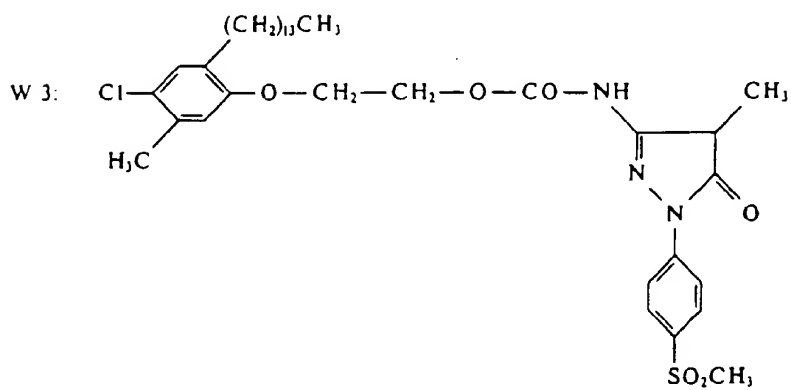
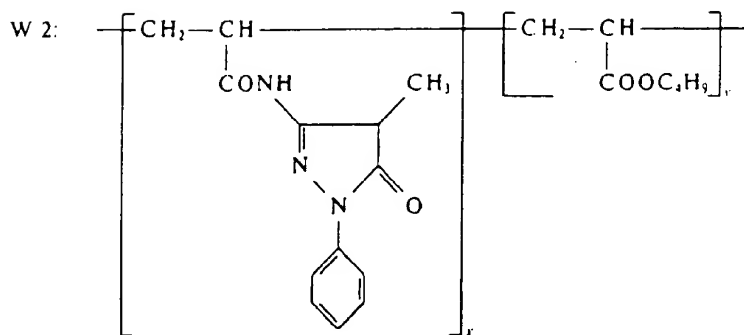
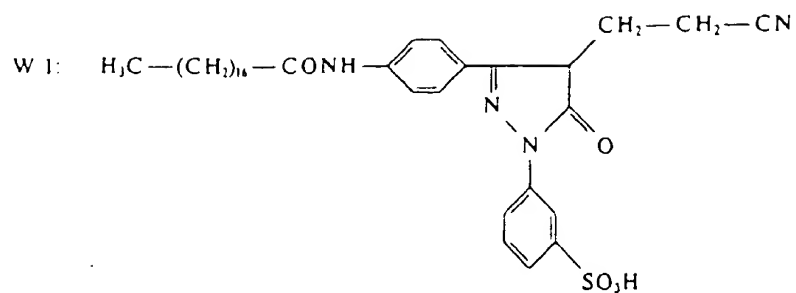
GB 20: $R_2, R_6 = H$; $R_1, R_4 = -OCH_3$; $R_3 = -N$ 

$R_5 = -NHCO(CH_2)_3O-$  $-t-C_5H_{11}$

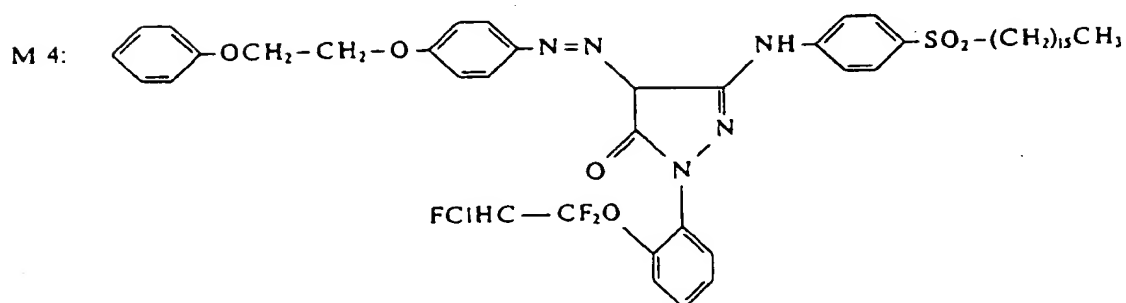
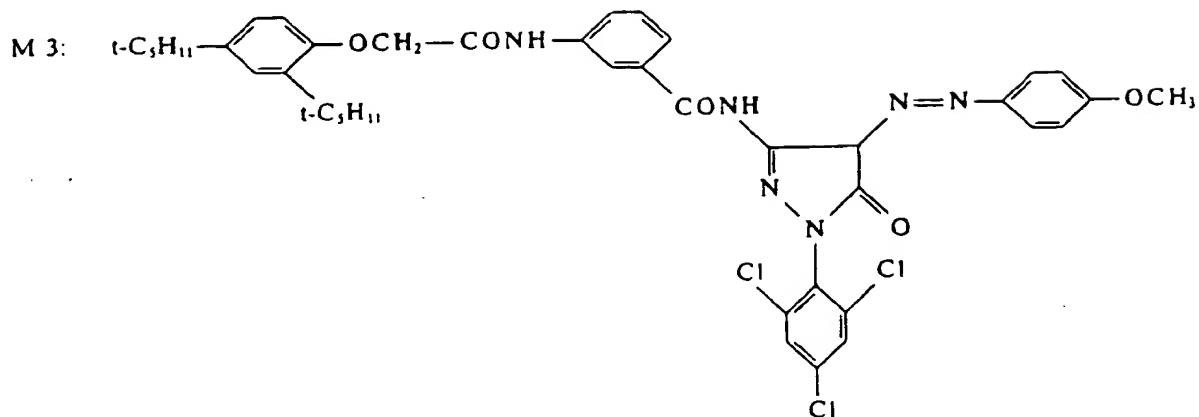
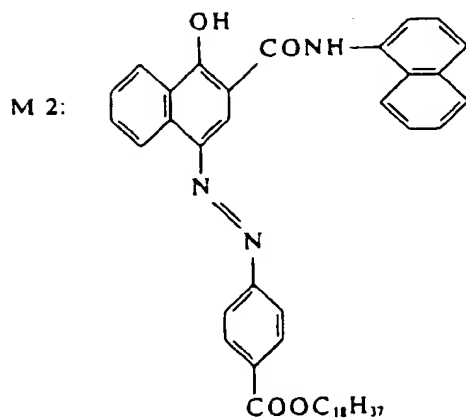
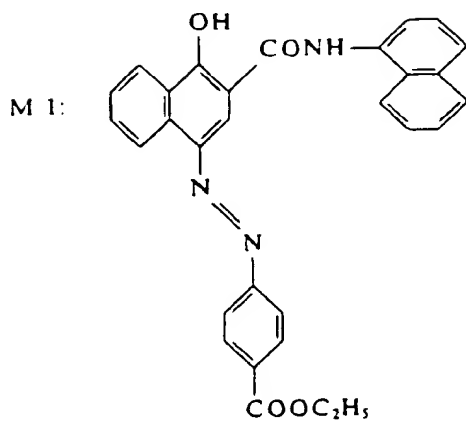
GB 21: 

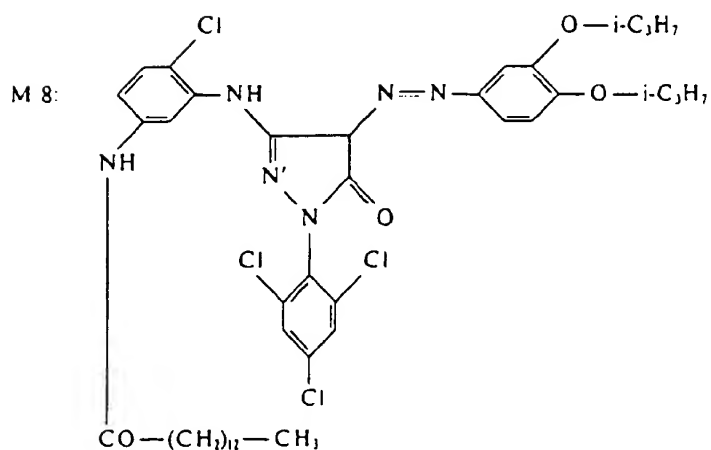
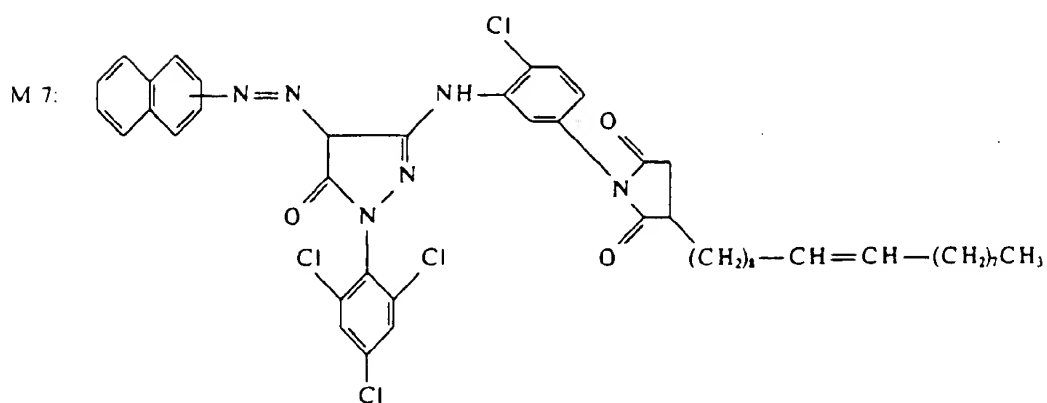
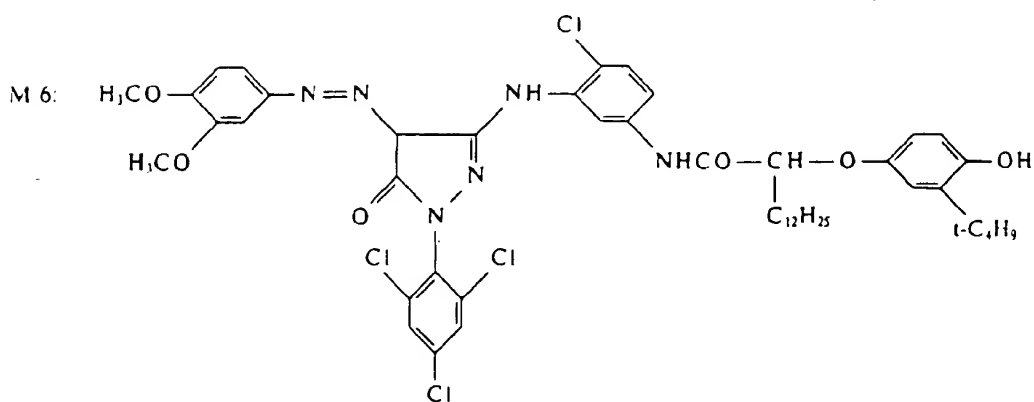
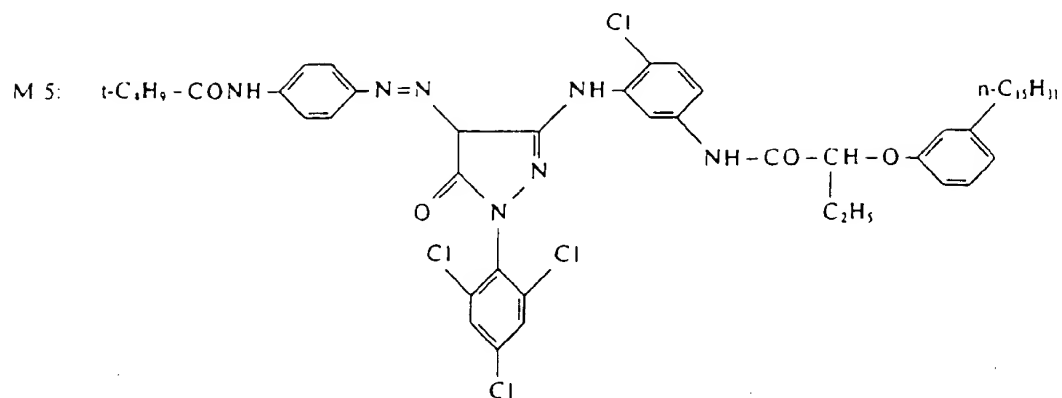
Bei den Farbkupplern kann es sich um 4-Äquivalentkuppler, aber auch um 2-Äquivalentkuppler handeln. Letztere leiten sich von den 4-Äquivalentkupplern dadurch ab, daß sie in der Kupplungsstelle einen Substituenten enthalten, der bei der Kupplung abgespalten wird. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind solche zu rechnen, die farblos sind, als auch solche, die eine intensive Eigenfarbe aufweisen, die bei der Farbkupplung verschwindet bzw. durch die Farbe des erzeugten Bildfarbstoffes ersetzt wird (Maskenkuppler), und die Weißkuppler, die bei Reaktion mit Farbwirkstoffoxidasenprodukten im wesentlichen farblose Produkte ergeben. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind ferner solche Kuppler zu rechnen, die in der Kupplungsstelle einen abspaltbaren Rest enthalten, der bei Reaktion mit Farbwirkstoffoxidasenprodukten in Freiheit gesetzt wird und dabei entweder direkt oder nachdem aus dem primär abgespaltenen Rest eine oder mehrere weitere Gruppen abgespalten worden sind (z. B. DE-A 27 03 145, DE-A 28 55 697, DE-A 31 05 026, DE-A 33 19 428), eine bestimmte erwünschte fotografische Wirksamkeit entfaltet, z. B. als Entwicklungsinhibitor oder -accelerator. Beispiele für solche 2-Äquivalentkuppler sind die bekannten DIR-Kuppler wie auch DAR- bzw. FAR-Kuppler.

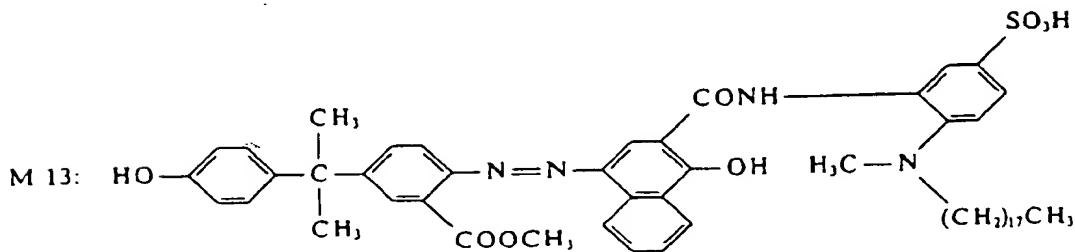
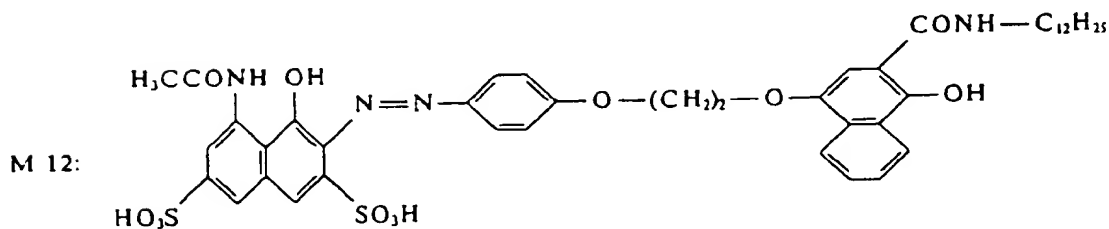
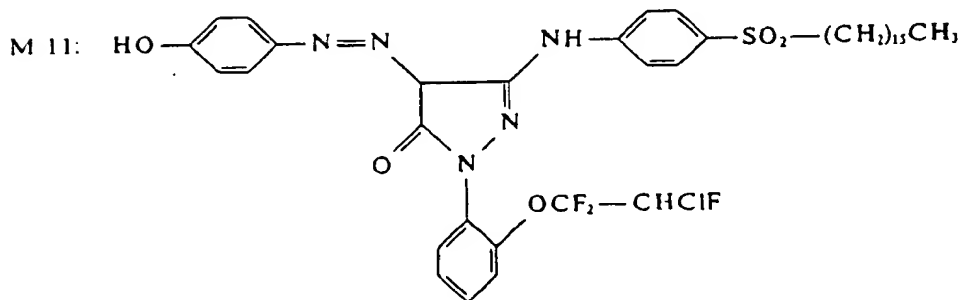
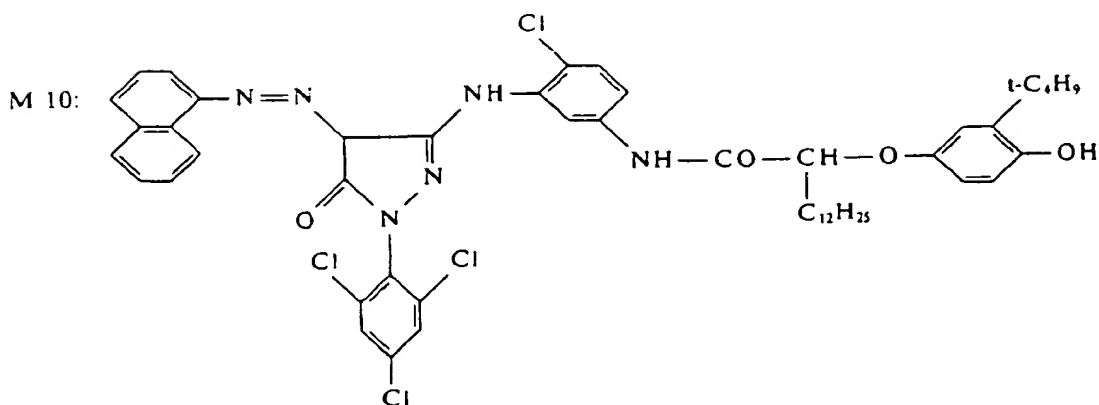
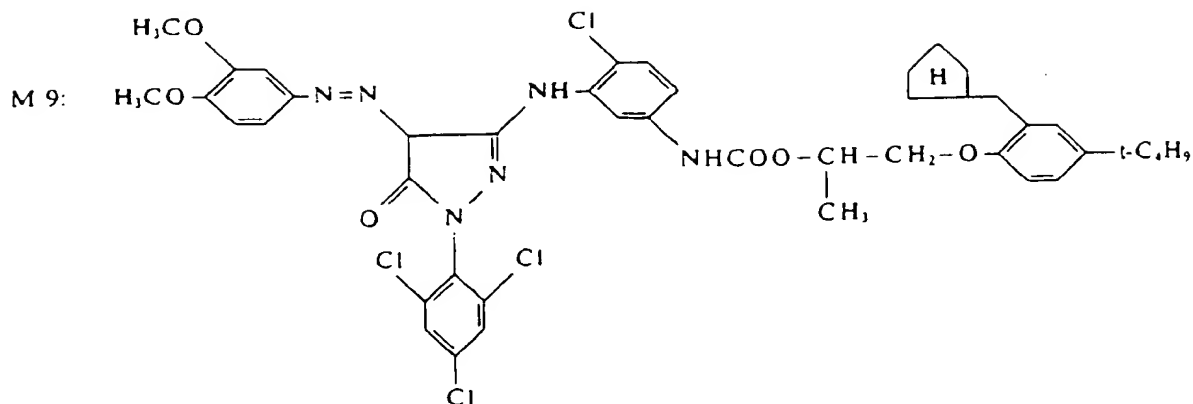
Beispiele für Weißkuppler sind:

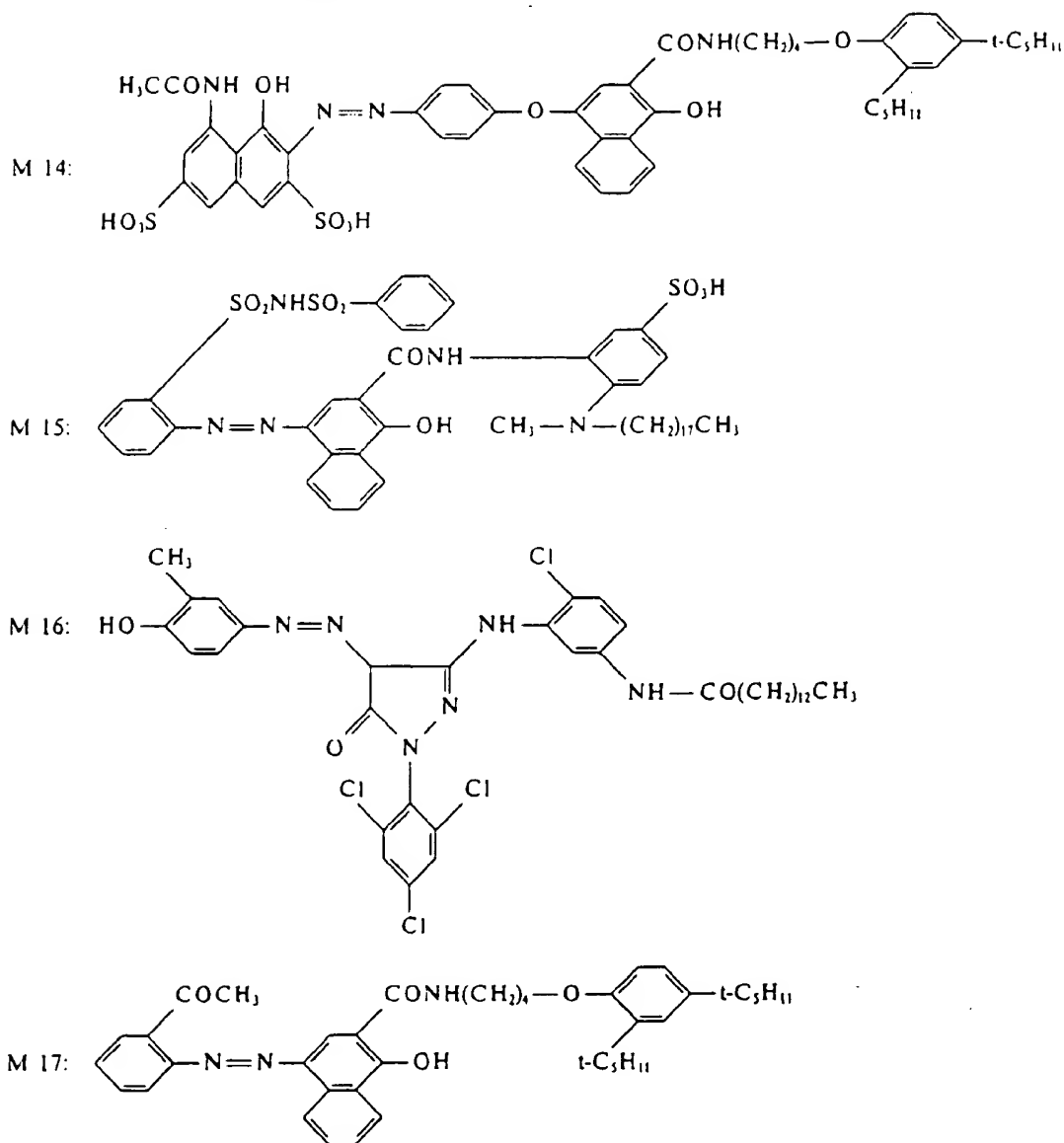


Beispiele für Maskenkuppler sind









DIR-Kuppler, die Entwicklungsinhibitoren vom Azotyp, z. B. Triazole und Benzotriazole freisetzen, sind in DE-A 24 14 006, 26 10 546, 26 59 417, 27 54 281, 27 26 180, 36 26 219, 36 30 564, 36 36 824, 36 44 416 und 28 42 063 beschrieben. Weitere Vorteile für die Farbwiedergabe, d. h., Farbtrennung und Farbreinheit, und für die Detailwiedergabe, d. h., Schärfe und Körnigkeit, sind mit solchen DIR-Kupplern zu erzielen, die z. B. den Entwicklungsinhibitor nicht unmittelbar als Folge der Kupplung mit einem oxidierten Farentwickler abspalten, sondern erst nach einer weiteren Folgereaktion, die beispielsweise mit einer Zeitsteuergruppe erreicht wird. Beispiele dafür sind in DE-A 28 55 697, 32 99 671, 38 18 231, 35 18 797, in EP-A 1 57 146 und 2 04 175, in US-A 41 46 396 und 44 38 393 sowie in GB-A 20 072 363 beschrieben.

DIR-Kuppler, die einen Entwicklungsinhibitor freisetzen, der im Entwicklerbad zu im wesentlichen fotografisch unwirksamen Produkten zersetzt wird, sind beispielsweise in DE-A 32 09 486 und in EP-A 1 67 168 und 2 19 713 beschrieben. Mit dieser Maßnahme wird eine störungsfreie Entwicklung und Verarbeitungskonstanz erreicht.

Bei Einsatz von DIR-Kupplern, insbesondere von solchen, die einen gut diffundierbaren Entwicklungsinhibitor abspalten, lassen sich durch geeignete Maßnahmen bei der optischen Sensibilisierung Verbesserungen der Farbwiedergabe, z. B. eine differenzierbare Farbwiedergabe, erzielen, wie beispielsweise in EP-A 1 15 304, 1 67 173, GB-A 21 65 058, DE-A 37 00 419 und US-A 47 07 436 beschrieben.

Die DIR-Kuppler können in einem mehrschichtigen fotografischen Material den unterschiedlichen Schichten zugesetzt werden, z. B. auch lichtunempfindlichen oder Zwischenschichten. Vorzugsweise werden sie jedoch den lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten zugesetzt, wobei die charakteristischen Eigenschaften der Silberhalogenidemulsion, z. B. deren Iodidgehalt, die Struktur der Silberhalogenidkörner oder deren Korngrößenverteilung von Einfluß auf die erzielten fotografischen Eigenschaften sind. Der Einfluß der freigesetzten Inhibitoren kann beispielsweise durch den Einbau einer Inhibitorfängerschicht gemäß DE-A 24 31 223 begrenzt

werden. Aus Gründen der Reaktivität oder Stabilität kann es vorteilhaft sein, einen DIR-Kuppler einzusetzen, der in der jeweiligen Schicht, in der er eingebracht ist, eine von der in dieser Schicht zu erzeugenden Farbe abweichende Farbe bei der Kupplung bildet.

5 Zur Steigerung der Empfindlichkeit, des Kontrastes und der maximalen Dichte können vor allem DAR- bzw. FAR-Kuppler eingesetzt werden, die einen Entwicklungsbeschleuniger oder ein Schleiermittel abspalten. Verbindungen dieser Art sind beispielsweise in DE-A 25 34 466, 32 09 110, 33 33 355, 34 10 616, 34 29 545, 34 41 823, in EP-A 89 834, 1 10 511, 1 18 087, 1 47 765 und in US-A 46 18 572 und 46 56 123 beschrieben.

Als Beispiel für den Einsatz von BAR-Kupplern (Bleach Accelerator Releasing Coupler) wird auf EP-A 1 93 389 verwiesen.

10 Es kann vorteilhaft sein, die Wirkung einer aus einem Kuppler abgespaltenen fotografisch wirksamen Gruppe dadurch zu modifizieren, daß eine intermolekuläre Reaktion dieser Gruppe nach ihrer Freisetzung mit einer anderen Gruppe gemäß DE-A 35 06 805 eintritt.

Beispiele für DIR-Kuppler sind:

15

20

25

30

35

40

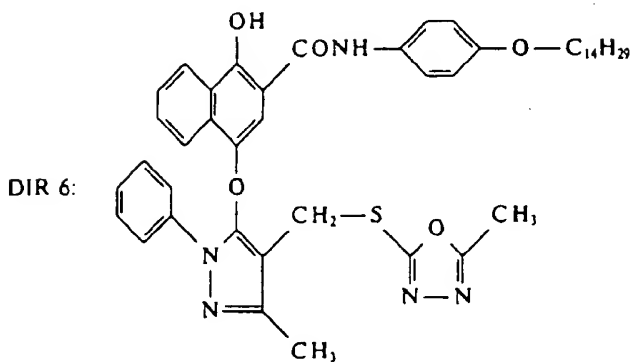
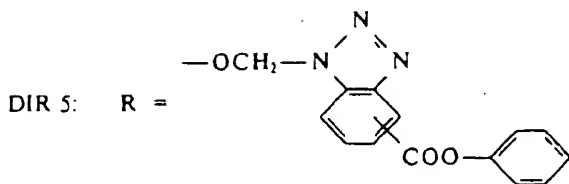
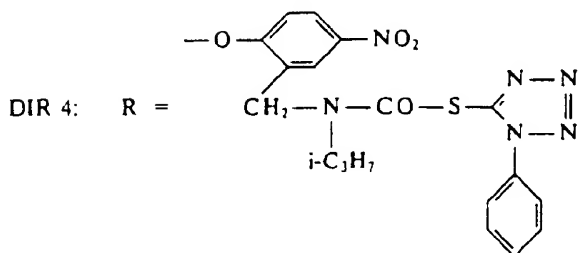
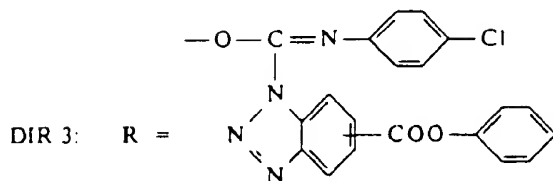
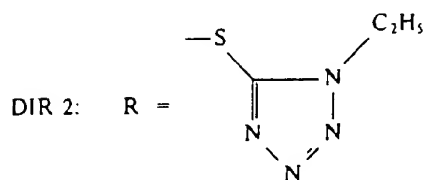
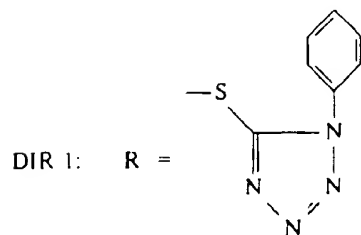
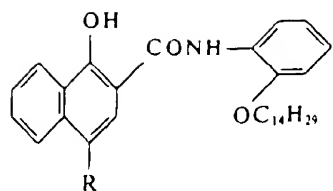
45

50

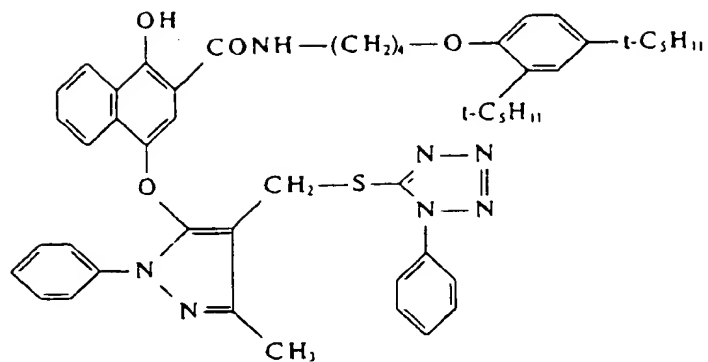
55

60

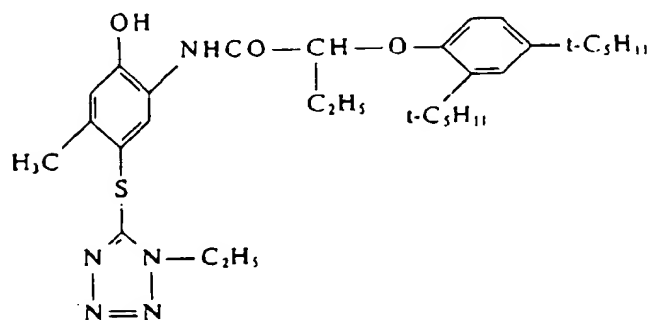
65



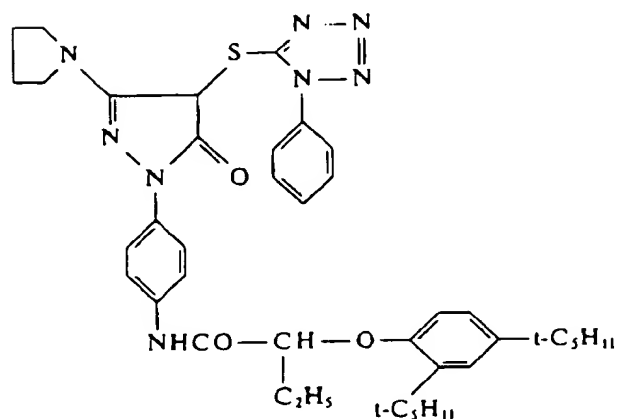
DIR 7:



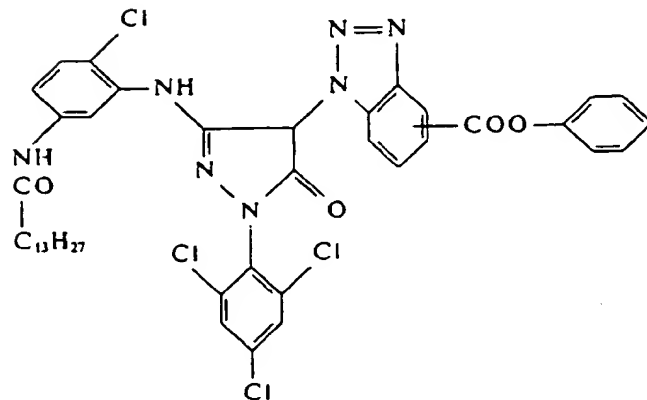
DIR 8:

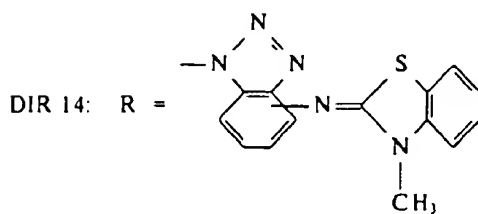
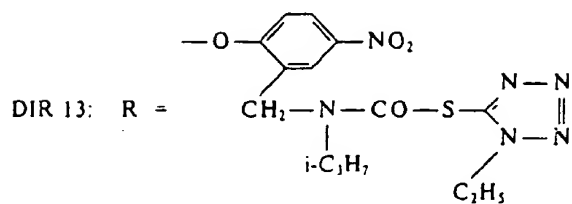
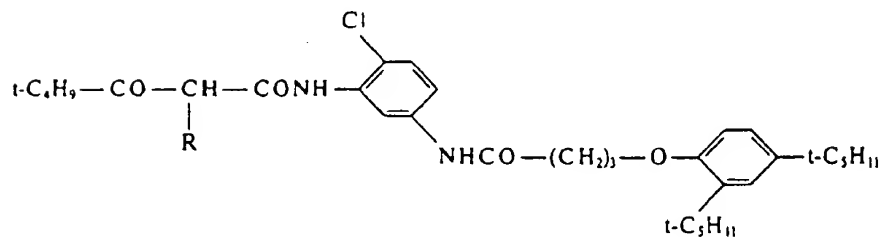
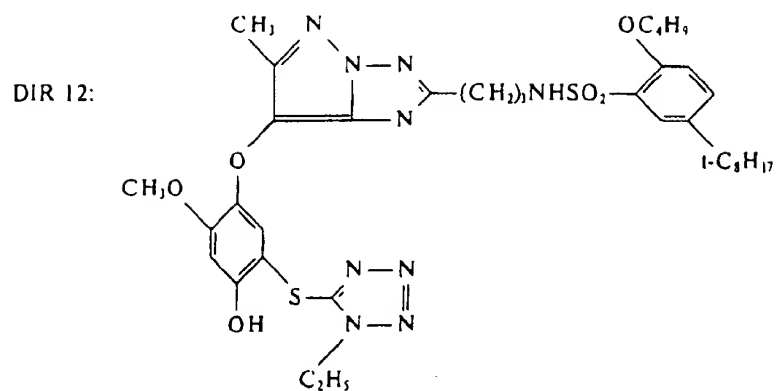
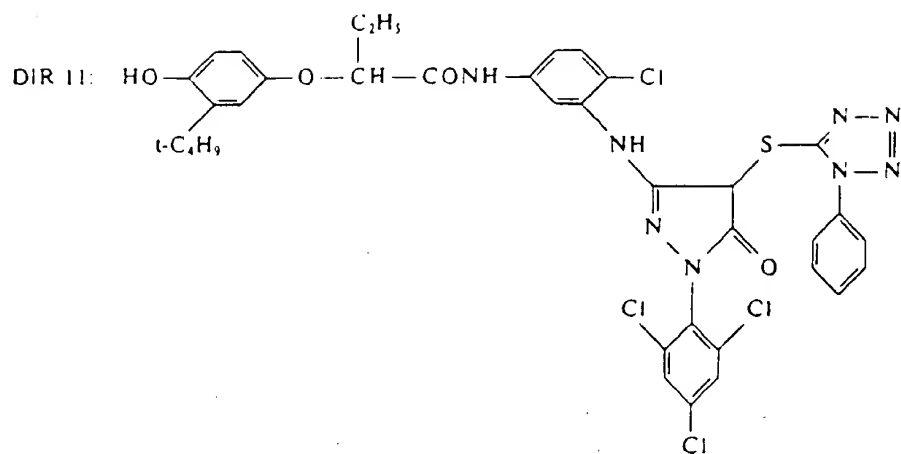


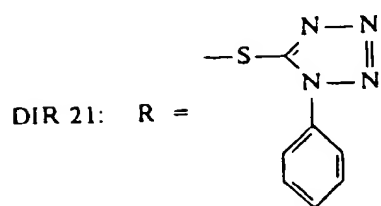
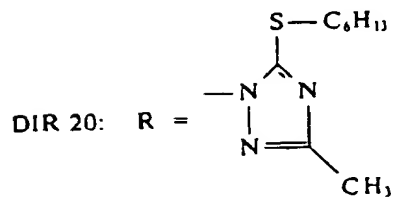
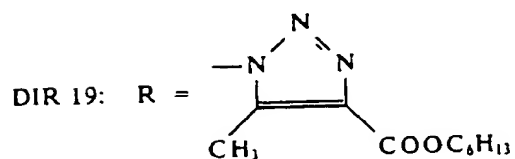
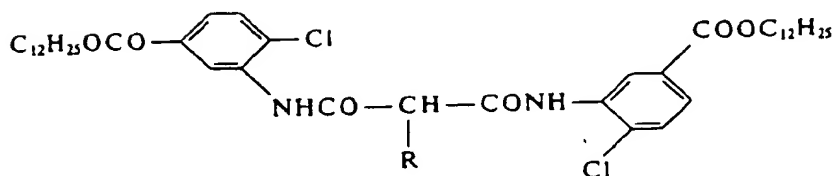
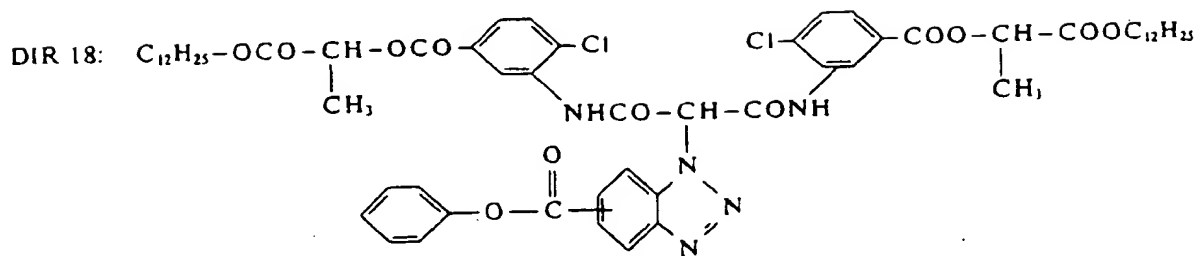
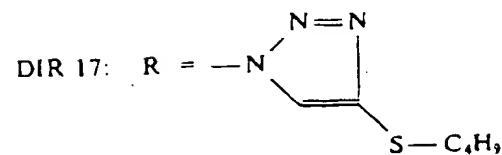
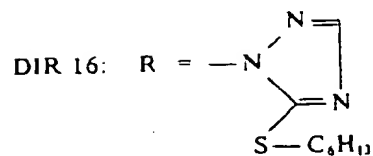
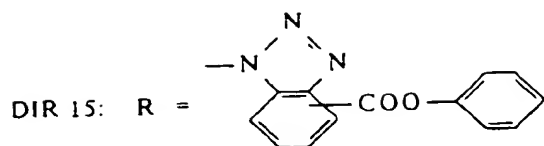
DIR 9:

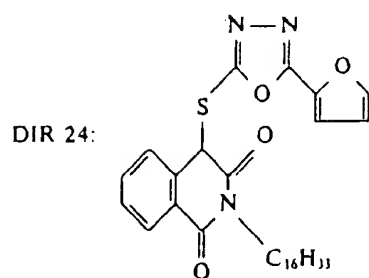
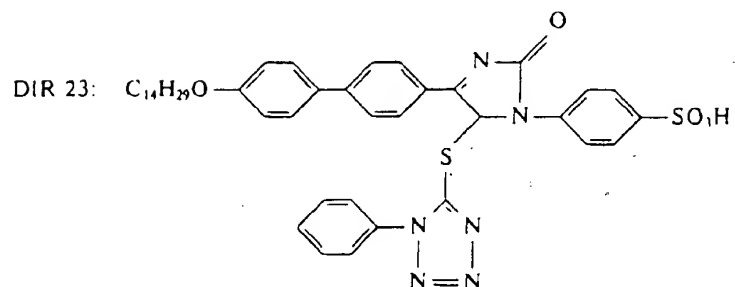
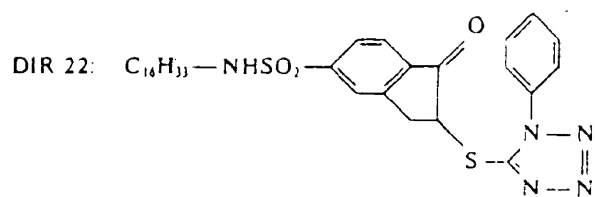


DIR 10:

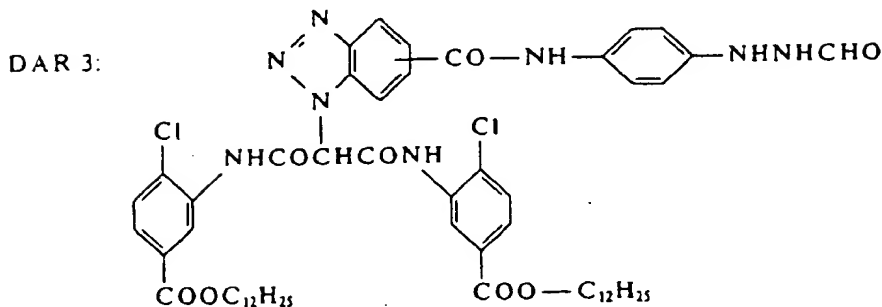
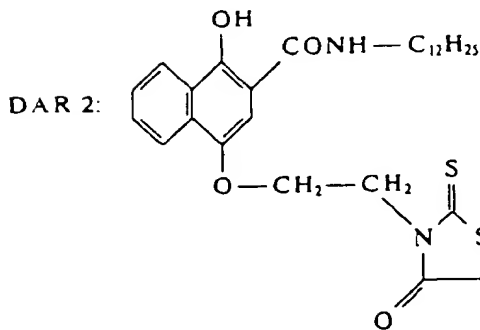
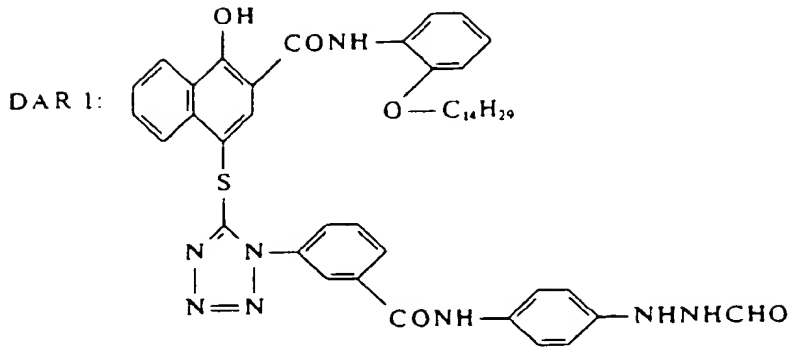








Beispiele für DAR-Kuppler sind:



Da bei den DIR-, DAR- und FAR-Kupplern hauptsächlich die Wirksamkeit des bei der Kupplung freigesetzten Restes erwünscht ist und es weniger auf die farbbildenden Eigenschaften dieser Kuppler ankommt, sind auch solche DIR-, DAR- bzw. FAR-Kuppler geeignet, die bei der Kupplung im wesentlichen farblose Produkte ergeben (DE-A 15 47 640).

Der abspaltbare Rest kann auch ein Ballastrest sein, so daß bei der Reaktion mit Farbreaktioxidationsprodukten Kupplungsprodukte erhalten werden, die diffusionsfähig sind oder zumindest eine schwache bzw. eingeschränkte Beweglichkeit aufweisen (US-A 44 20 556).

Das Material kann weiterhin von Kupplern verschiedene Verbindungen enthalten, die beispielsweise einen Entwicklungsinhibitor, einen Entwicklungsbeschleuniger, einen Bleichbeschleuniger, einen Entwickler, ein Silberhalogenidlösungsmittel, ein Schleiermittel oder ein Antischleiermittel in Freiheit setzen können, beispielsweise sogenannte DIR-Hydrochinone und andere Verbindungen, wie sie beispielsweise in US-A 46 36 546, 43 45 024, 46 84 604 und in DE-A 31 45 640, 25 15 213, 24 47 079 und in EP-A 1 98 438 beschrieben sind. Diese Verbindungen erfüllen die gleiche Funktion wie die DIR-, DAR- oder FAR-Kuppler, außer daß sie keine Kupplungsprodukte bilden.

Hochmolekulare Farbkuppler sind beispielsweise in DE-C 12 97 417, DE-A 24 07 569, DE-A 31 48 125, DE-A 32 17 200, DE-A 33 20 079, DE-A 33 24 932, DE-A 33 31 743, DE-A 33 40 376, EP-A 27 284, US-A 40 80 211 beschrieben. Die hochmolekularen Farbkuppler werden in der Regel durch Polymerisation von ethylenisch ungesättigten monomeren Farbkupplern hergestellt. Sie können aber auch durch Polyaddition oder Polykondensation erhalten werden.

Die Einarbeitung der Kuppler oder anderer Verbindungen in Silberhalogenidemulsionsschichten kann in der Weise erfolgen, daß zunächst von der betreffenden Verbindung eine Lösung, eine Dispersion oder eine Emulsion hergestellt und dann der Gießlösung für die betreffende Schicht zugefügt wird. Die Auswahl des geeigneten Lösungs- oder Dispersionsmittels hängt von der jeweiligen Löslichkeit der Verbindung ab.

Methoden zum Einbringen von in Wasser im wesentlichen unlöslichen Verbindungen durch Mahlverfahren sind beispielsweise in DE-A 26 09 741 und DE-A 26 09 742 beschrieben.

Hydrophobe Verbindungen können auch unter Verwendung von hochsiedenden Lösungsmitteln, sogenannt-

ten Ölbildnern, in die Gießlösung eingebracht werden. Entsprechende Methoden sind beispielsweise in US-A 23 22 027, US-A 28 01 170, US-A 28 01 171 und EP-A 00 43 037 beschrieben.

Anstelle der hochsiedenden Lösungsmitteln können Oligomere oder Polymere, sogenannte polymere Ölbildner Verwendung finden.

Die Verbindungen können auch in Form beladener Latices in die Gießlösung eingebracht werden. Verwiesen wird beispielsweise auf DE-A 25 41 230, DE-A 25 41 274, DE-A 28 35 856, EP-A 00 14 921, EP-A 00 69 671, EP-A 01 30 115, US-A 42 91 113.

Die diffusionsfeste Einlagerung anionischer wasserlöslicher Verbindungen (z. B. von Farbstoffen) kann auch mit Hilfe von kationischen Polymeren, sogenannten Beizenpolymeren erfolgen.

Geeignete Ölbildner sind z. B. Phthalsäurealkylester, Phosphonsäureester, Phosphorsäureester, Citronensäureester, Benzoesäureester, Amide, Fettsäureester, Trimesinsäureester, Alkohole, Phenole, Anilinderivate und Kohlenwasserstoffe.

Beispiele für geeignete Ölbildner sind Dibutylphthalat, Dicyclohexylphthalat, Di-2-ethylhexylphthalat, Decylphthalat, Triphenylphosphat, Tricresylphosphat, 2-Ethylhexyldiphenylphosphat, Tricyclohexylphosphat, Tri-2-ethylhexylphosphat, Tridecylphosphat, Tributoxyethylphosphat, Trichlorpropylphosphat, Di-2-ethylhexylphenylphosphat, 2-Ethylhexylbenzoat, Dodecylbenzoat, 2-Ethylhexyl-p-hydroxybenzoat, Diethyldodecanamid, N-Tetradecylpyrrolidon, Isostearylalkohol, 2,4-Di-tert.-amylphenol, Dioctylacetat, Glycerintributyrat, Isostearylactat, Trioctylcitrat, N,N-Dibutyl-2-butoxy-5-tert.-octylanilin, Paraffin, Dodecylbenzol und Diisopropylnaphthalin.

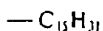
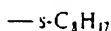
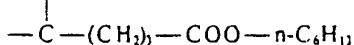
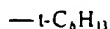
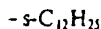
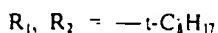
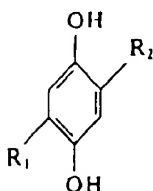
Jede der unterschiedlich sensibilisierten, lichtempfindlichen Schichten kann aus einer einzigen Schicht bestehen oder auch zwei oder mehr Silberhalogenidemulsionsteilschichten umfassen (DE-C 11 21 470). Dabei sind rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten dem Schichtträger häufig näher angeordnet als grünempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten und diese wiederum näher als blauempfindliche, wobei sich im allgemeinen zwischen grünempfindlichen Schichten und blauempfindlichen Schichten eine nicht lichtempfindliche gelbe Filterschicht befindet.

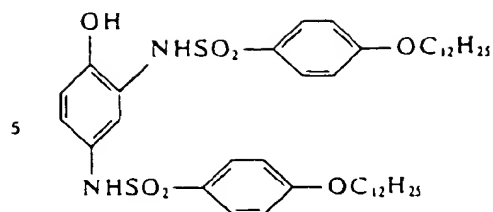
Bei geeignet geringer Eigenempfindlichkeit der grün- bzw. rotempfindlichen Schichten kann man unter Verzicht auf die Gelbfilterschicht andere Schichtanordnungen wählen, bei denen auf den Träger z. B. die blauempfindlichen, dann die rotempfindlichen und schließlich die grünempfindlichen Schichten folgen.

Die in der Regel zwischen Schichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit angeordneten nicht lichtempfindlichen Zwischenschichten können Mittel enthalten, die eine unerwünschte Diffusion von Entwickleroxida-tionsprodukten aus einer lichtempfindlichen in eine andere lichtempfindliche Schicht mit unterschiedlicher spektraler Sensibilisierung verhindern.

Geeignete Mittel, die auch Scavenger oder EOP-Fänger genannt werden, werden in Research Disclosure 17 643 (Dez. 1978), Kapitel VII, 17 842/1979, Seite 94–97 und 18746/1979, Seite 650 sowie in EP-A 60 070, 98 072, 1 24 877, 1 25 522 und in US-A 4 63 226 beschrieben.

Beispiele für besonders geeignete Verbindungen sind:





15
Liegen mehrere Teilschichten gleicher spektraler Sensibilisierung vor, so können sich diese hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, insbesondere was Art und Menge der Silberhalogenidkörnchen betrifft unterscheiden. Im allgemeinen wird die Teilschicht mit höherer Empfindlichkeit von Träger entfernt angeordnet sein als die Teilschicht mit geringerer Empfindlichkeit. Teilschichten gleicher spektraler Sensibilisierung können zueinander benachbart oder durch andere Schichten, z. B. durch Schichten anderer spektraler Sensibilisierung getrennt sein. So können z. B. alle hochempfindlichen und alle niedrigempfindlichen Schichten jeweils zu einem Schichtpaket zusammengefaßt sein (DE-A 19 58 709, DE-A 25 30 645, DE-A 26 22 922).

20
Das fotografische Material kann weiterhin UV-Licht absorbierende Verbindungen, Weißtöner, Abstandhalter, Filterfarbstoffe, Formalinfänger, Lichtschutzmittel, Antioxidantien, *D_{min}*-Farbstoffe, Zusätze zur Verbesserung der Farbstoff-, Kuppler- und Weißstabilisierung sowie zur Verringerung des Farbschleiers, Weichmacher (Latices), Biocide und anderes enthalten.

25
UV-Licht absorbierende Verbindungen sollen einerseits die Bildfarbstoffe vor dem Ausbleichen durch UV-reiches Tageslicht schützen und andererseits als Filterfarbstoffe das UV-Licht im Tageslicht bei der Belichtung absorbieren und so die Farbwiedergabe eines Films verbessern. Üblicherweise werden für die beiden Aufgaben Verbindungen unterschiedlicher Struktur eingesetzt. Beispiele sind arylsubstituierte Benzotriazolverbindungen (US-A 35 33 794), 4-Thiazolidonverbindungen (US-A 33 14 794 und 33 52 681), Benzophenonverbindungen (JP-A 2784/71), Zimtsäureesterverbindungen (US-A 37 05 805 und 37 07 375), Butadienverbindungen (US-A 40 45 229) oder Benzoxazolverbindungen (US-A 37 00 455).

30
Beispiele besonders geeigneter Verbindungen sind

35

40

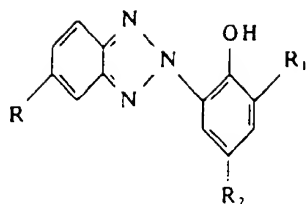
45

50

55

60

65



$R, R_1 = H; R_2 = t-C_4H_9$

$R = H; R_1, R_2 = t-C_4H_9$

$R = H; R_1, R_2 = t-C_5H_{11}$

$R = H; R_1 = s-C_4H_9; R_2 = t-C_4H_9$

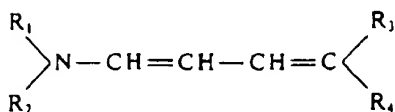
$R = Cl; R_1 = t-C_4H_9; R_2 = s-C_4H_9$

$R = Cl; R_1, R_2 = t-C_4H_9$

$R = Cl; R_1 = t-C_4H_9; R_2 = -CH_2-CH_2-COOC_8H_{17}$

$R = H; R = i-C_{12}H_{25}; R_2 = CH_3$

$R, R_1, R_2 = t-C_4H_9$

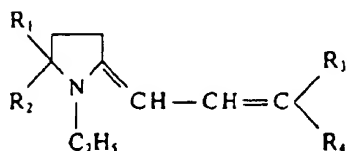


$R_1, R_2 = n-C_6H_{13}; R_3, R_4 = CN$

$R_1, R_2 = C_2H_5; R_3 = -SO_2-C_6H_4; R_4 = COOC_8H_{17}$

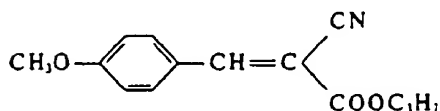
$R_1, R_2 = C_2H_5; R_3 = -SO_2-C_6H_4; R_4 = COOC_{12}H_{25}$

$R_1, R_2 = CH_2=CH-CH_2; R_3, R_4 = CN$



$R_1, R_2 = H; R_3 = CN; R_4 = CO-NHC_{12}H_{25}$

$R_1, R_2 = CH_3; R_3 = CN; R_4 = CO-NHC_{12}H_{25}$



Es können auch ultraviolettabsorbierende Kuppler (wie Blaugrünkuppler des α -Naphtholtyps) und ultraviolettabsorbierende Polymere verwendet werden. Diese Ultraviolettabsorbentien können durch Beizen in einer speziellen Schicht fixiert sein.

Für sichtbares Licht geeignete Filterfarbstoffe umfassen Oxonolfarbstoffe, Hemioxonolfarbstoffe, Styrylfarbstoffe, Merocyaninfarbstoffe, Cyaninfarbstoffe und Azofarbstoffe. Von diesen Farbstoffen werden Oxonolfarbstoffe, Hemioxonolfarbstoffe und Merocyaninfarbstoffe besonders vorteilhaft verwendet.

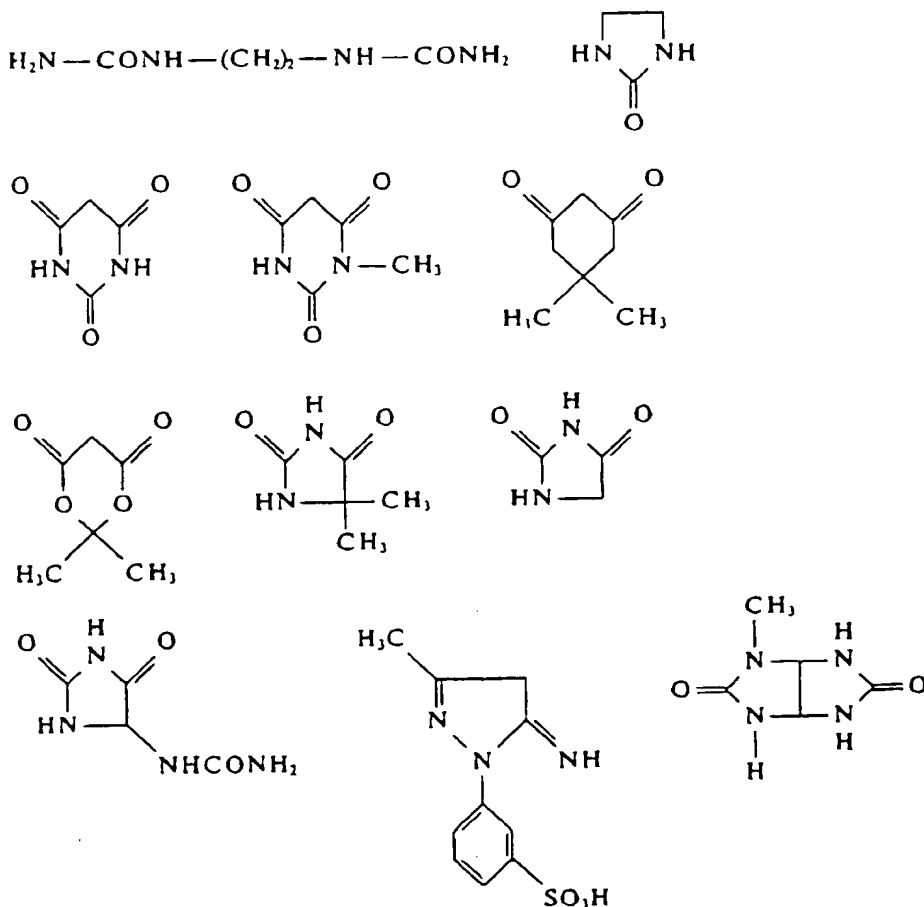
Geeignete Weißtöner sind z. B. in Research Disclosure 17 643 (Dez. 1978), Kapitel V, in US-A 26 32 701, 32 69 840 und in GB-A 8 52 075 und 13 19 763 beschrieben.

Bestimmte Bindemittelschichten, insbesondere die vom Träger am weitesten entfernte Schicht, aber auch gelegentlich Zwischenschichten, insbesondere, wenn sie während der Herstellung die vom Träger am weitesten entfernte Schicht darstellen, können fotografisch inerte Teilchen anorganischer oder organischer Natur enthalten, z. B. als Mattierungsmittel oder als Abstandshalter (DE-A 33 31 542, DE-A 34 24 893, Research Disclosure 17 643, [Dez. 1978], Kapitel XVI).

Der mittlere Teilchendurchmesser der Abstandshalter liegt insbesondere im Bereich von 0,2 bis 10 μm . Die Abstandshalter sind wasserlöslich und können alkaliunlöslich oder alkalilöslich sein, wobei die alkalilöslichen im

allgemeinen im alkalischen Entwicklungsbad aus dem fotografischen Material entfernt werden. Beispiele für geeignete Polymere sind Polymethylmethacrylat, Copolymere aus Acrylsäure und Methylmethacrylat sowie Hydroxypropylmethylcellulosehexahydrophthalat.

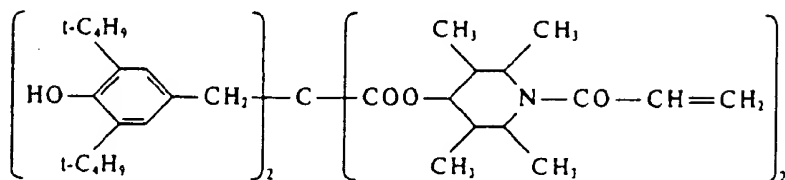
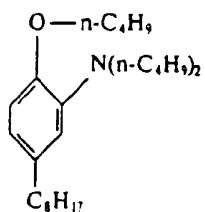
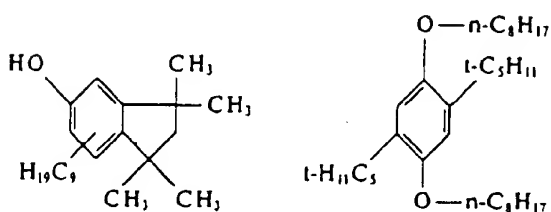
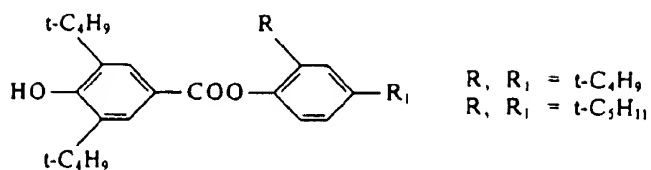
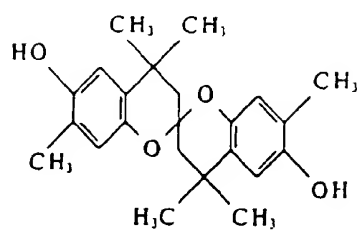
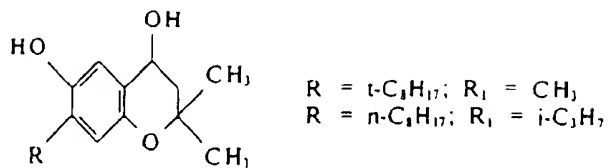
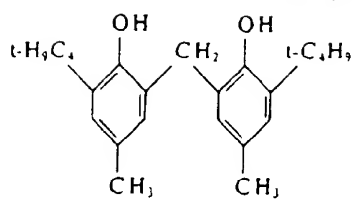
Geeignete Formalinfänger sind z. B.

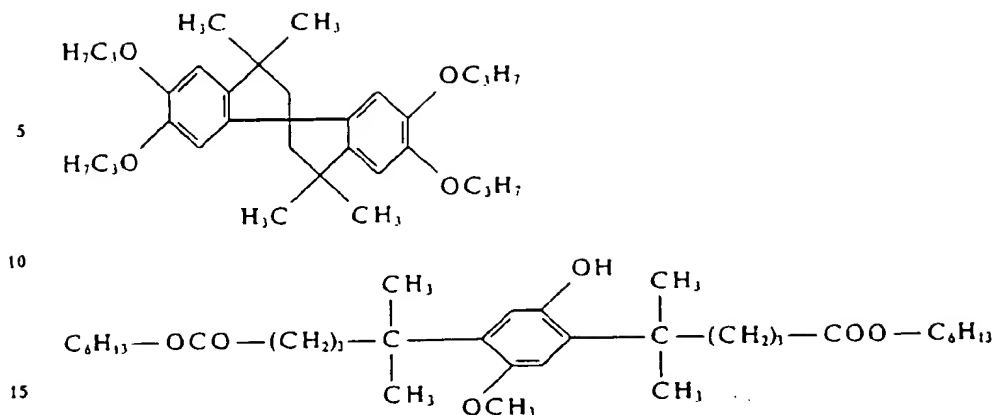


Zusätze zur Verbesserung der Farbstoff-, Kuppler- und Weißenstabilität sowie zur Verringerung des Farbschleiers (Research Disclosure 17 643/1978, Kapitel VII) können den folgenden chemischen Stoffklassen angehören: Hydrochinone, 6-Hydroxychromane, 5-Hydroxycumarane, Spirochromane, Spiroindane, p-Alkoxyphenole, sterische gehinderte Phenole, Gallussäurederivate, Methylendioxybenzole, Aminophenole, sterisch gehinderte Amine, Derivate mit veresterten oder verätherten phenolischen Hydroxylgruppen, Metallkomplexe.

Verbindungen, die sowohl eine sterisch gehinderte Amin-Partialstruktur als auch eine sterisch gehinderte Phenol-Partialstruktur in einem Molekül aufweisen (US-A 42 68 593), sind besonders wirksam zur Verhinderung der Beeinträchtigung (Verschlechterung bzw. Abbau) von gelben Farbbildern als Folge der Entwicklung von Wärme, Feuchtigkeit und Licht. Um die Beeinträchtigung (Verschlechterung bzw. den Abbau) von purpurroten Farbbildern, insbesondere ihre Beeinträchtigung (Verschlechterung bzw. Abbau) als Folge der Einwirkung von Licht, zu verhindern, sind Spiroindane (JP-A 1 59 644/81) und Chromane, die durch Hydrochinondiether oder -monoether substituiert sind (JP-A 89 835/80) besonders wirksam.

Beispiele besonders geeigneter Verbindungen sind:





sowie die als EOP-Fänger aufgeführten Verbindungen.

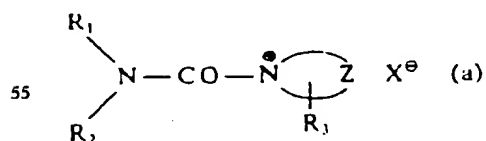
Die Schichten des fotografischen Materials können mit den üblichen Härtungsmitteln gehärtet werden. Geeignete Härtungsmittel sind z. B. Formaldehyd, Glutaraldehyd und ähnliche Aldehydverbindungen, Diacetyl, Cyclopentadion und ähnliche Ketonverbindungen, Bis-(2-chlorethylharnstoff), 2-Hydroxy-4,6-dichlor-1,3,5-triazin und andere Verbindungen, die reaktives Halogen enthalten (US-A 32 88 775, US-A 27 32 303, GB-A 9 74 723 und GB-A 11 67 207) Divinylsulfonverbindungen, 5-Acetyl-1,3-diacryloylhexahydro-1,3,5-triazin und andere Verbindungen, die eine reaktive Olefinbindung enthalten (US-A 36 35 718, US-A 32 32 763 und US-A 25 86 168); N-Hydroxymethylphthalimid und andere N-Methylolverbindungen (US-A 27 32 316 und US-A 29 83 611); Säurederivate (US-A 27 25 294 und US-A 27 25 295); Verbindungen vom Carbodiimidtyp (US-A 31 00 704); Carbamoylpyridiniumsalze (DE-A 22 25 230 und DE-A 24 39 551); Carbamoyloxypyridiniumverbindungen (DE-A 24 08 814); Verbindungen mit einer Phosphor-Halogen-Bindung (JP-A 1 13 929/83); N-Carbonyloximid-Verbindungen (JP-A 4 33 53/81); N-Sulfonyloximido-Verbindungen (US-A 41 11 926), Dihydrochinolinverbindungen (US-A 40 13 468), 2-Sulfonyloxypyridiniumsalze (JP-A 1 10 762/81), Formamidiniumsalze (EP-A 01 62 308), Verbindungen mit zwei oder mehr N-Acyloximino-Gruppen (US-A 40 52 373), Epoxyverbindungen (US-A 30 91 537), Verbindungen vom Isoxazoltyp (US-A 33 21 313 und US-A 35 43 292); Halogencarboxylaldehyde, wie Mucosäure; Dioxanderivate, wie Dihydroxydioxan und Di-chlordioxan; und anorganische Härter, wie Chromalaun und Zirkonsulfat.

Die Härtung kann in bekannter Weise dadurch bewirkt werden, daß das Härtungsmittel der Gießlösung für die zu härtende Schicht zugesetzt wird, oder dadurch, daß die zu härtende Schicht mit einer Schicht überschichtet wird, die ein diffusionsfähiges Härtungsmittel enthält.

Unter den aufgeführten Klassen gibt es langsam wirkende und schnell wirkende Härtungsmittel sowie sogenannte Soforthärter, die besonders vorteilhaft sind. Unter Soforthärtern werden Verbindungen verstanden, die geeignete Bindemittel so vernetzen, daß unmittelbar nach Beguß, spätestens nach 24 Stunden, vorzugsweise spätestens nach 8 Stunden die Härtung so weit abgeschlossen ist, daß keine weitere durch die Vernetzungsreaktion bedingte Änderung der Sensitometrie und der Quellung des Schichtverbandes auftritt. Unter Quellung wird die Differenz von Naßschichtdicke und Trockenschichtdicke bei der wäßrigen Verarbeitung des Films verstanden (Photogr. Sci., Eng. 8 [1964], 275; Photogr. Sci. Eng. [1972], 449).

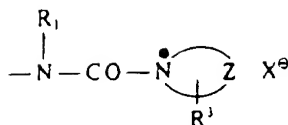
Bei diesen mit Gelatine sehr schnell reagierenden Härtungsmitteln handelt es sich z. B. um Carbamoylpyridiniumsalze, die mit freien Carboxylgruppen der Gelatine zur reagieren vermögen, so daß letztere mit freien Aminogruppen der Gelatine unter Ausbildung von Peptinbindungen und Vernetzung der Gelatine reagieren.

Geeignete Beispiele für Soforthärter sind z. B. Verbindungen der allgemeinen Formeln



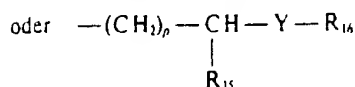
worin

R_1 Alkyl, Aryl oder Aralkyl bedeutet,
 R_2 die gleiche Bedeutung wie R_1 hat oder Alkyl, Aryl, Arylkylen oder Alkaralkylen bedeutet, wobei die zweite Bindung mit einer Gruppe der Formel



verknüpft ist, oder

R_1 und R_2 zusammen die Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Ringes, beispielsweise eines Piperidin-, Piperazin- oder Morpholinringes erforderlichen Atome bedeuten, wobei der Ring z. B. durch C_1-C_3 -Alkyl oder Halogen substituiert sein kann, R_3 für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkoxy,



oder ein Brückenglied oder eine direkte Bindung an eine Polymerkette steht, wobei

$R_4, R_6, R_7, R_9, R_{14}, R_{15}, R_{17}, R_{18}$, und R_{19} Wasserstoff oder C_1-C_4 -Alkyl,

R_5 Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl oder NR_6R_7 ,

$R_8 -COR_{10}$

$R_{10} NR_{11}R_{12}$

$R_{11} C_1-C_4$ -Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,

R_{12} Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,

R_{13} Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,

R_{16} Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl, COR_{18} oder $CONHR_{19}$,

m eine Zahl 1 bis 3

n eine Zahl 0 bis 3

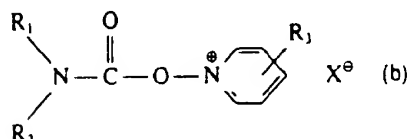
p eine Zahl 2 bis 3 und

Y 0 oder NR_{17} bedeuten oder

R_{13} und R_{14} gemeinsam die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Ringes, beispielsweise eines Piperidin-, Piperazin- oder Morpholinringes erforderlichen Atome darstellen, wobei der Ring z. B. durch C_1-C_3 -Alkyl oder Halogen substituiert sein kann.

Z die zur Vervollständigung eines 5- oder 6gliedrigen aromatischen heterocyclischen Ringes, gegebenenfalls mit anelliertem Benzolring, erforderlichen C-Atome und

X^\ominus ein Anion bedeuten, das entfällt, wenn bereits eine anionische Gruppe mit dem übrigen Molekül verknüpft ist;



worin

R_1, R_2, R_3 und X^\ominus die für Formel (a) angegebene Bedeutung besitzen.

Es gibt diffusionsfähige Härtungsmittel, die auf alle Schichten innerhalb eines Schichtverbandes in gleicher Weise härtend wirken. Es gibt aber auch schichtbegrenzt wirkende, nicht diffundierende, niedermolekulare und hochmolekulare Härter. Mit ihnen kann man einzelnen Schichten, z. B. die Schutzschicht besonders stark vernetzen. Dies ist wichtig, wenn man die Silberhalogenid-Schicht wegen der Silberdeckkrafteerhöhung wenig härtet und mit der Schutzschicht die mechanischen Eigenschaften verbessern muß (EP-A 01 14 699).

Farbfotografische Negativmaterialien werden üblicherweise durch Entwickeln, Bleichen, Fixieren und Wässern oder durch Entwickeln, Bleichen, Fixieren und Stabilisieren ohne nachfolgende Wässerung verarbeitet, wobei Bleichen und Fixieren zu einem Verarbeitungsschritt zusammengefaßt sein können. Als Farbentwicklerverbindung lassen sich sämtliche Entwicklerverbindungen verwenden, die die Fähigkeit besitzen, in Form ihres Oxidationsproduktes mit Farbkupplern zu Azomethin- bzw. Indophenolfarbstoffen zu reagieren. Geeignete Farbentwicklerverbindungen sind aromatische, mindestens eine primäre Aminogruppe enthaltende Verbindungen vom p-Phenylendiamintyp, beispielsweise N,N-Diakyl-p-phenylendiamine wie N,N-Diethyl-p-phenylendiamin, 1-(N-Ethyl-N-methansulfonamidoethyl)-3-methyl-p-phenylendiamin, 1-(N-Ethyl-N-hydroxyethyl)-3-methyl-p-phenylendiamin und 1-(N-Ethyl-N-methoxyethyl)-3-methyl-p-phenylendiamin. Weitere brauchbare Farbentwickler sind beispielsweise in J. Amer. Chem. Soc. 73, 3106 (1951) und G. Haist, Modern Photographic Processing, 1979, John Wiley and Sons, New York, Seite 545 ff. beschrieben.

Nach der Farbentwicklung kann ein saures Stopppbad oder eine Wässerung erfolgen.

Üblicherweise wird das Material unmittelbar nach der Farbentwicklung gebleicht und fixiert. Als Bleichmittel

können z. B. Fe(-III)-Salze und Fe(-III)-Komplexsalze wie Ferricyanide, Dichromate, wasserlösliches Kobaltkomplexe verwendet werden. Besonders bevorzugt sind Eisen(-III)-Komplexe von Aminopolycarbonsäuren, insbesondere z. B. von Ethylendiamintetraessigsäure, Propylendiamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Nitritotriessigsäure, Iminodiessigsäure, N-Hydroxy-ethyl-ethylendiamintriessigsäure, Alkyliminodicarbonsäuren und von entsprechenden Phosphonsäuren. Geeignete als Bleichmittel sind weiterhin Persulfate und Peroxide, z. B. Wasserstoffperoxid.

Auf das Bleichfixierbad oder Fixierbad folgt meist eine Wässerung, die als Gegenstromwässerung ausgeführt ist oder aus mehreren Tanks mit eigener Wasserzufuhr besteht.

Günstigere Ergebnisse können bei Verwendung eines darauf folgenden Schlußbades, das keinen oder nur wenig Formaldehyd enthält, erhalten werden.

Die Wässerung kann aber durch ein Stabilisierbad vollständig ersetzt werden, das üblicherweise im Gegenstrom geführt wird. Dieses Stabilisierbad übernimmt bei Formaldehydzusatz auch die Funktion eines Schlußbades.

Bei Farbumkehrmaterialien erfolgt zunächst eine Entwicklung mit einem Schwarz-Weiß-Entwickler, dessen Oxidationsprodukt nicht zur Reaktion mit den Farbkupplern befähigt ist. Es schließt sich eine diffuse Zweitbelichtung und dann Entwicklung mit einem Far Rentwickler, Bleichen und Fixieren an.

Beispiel 1

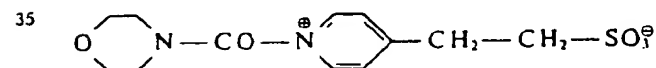
Zu 1 kg einer grünsensibilisierten Silberbromidiodid-Emulsion mit einem Silber (berechnet als Silbernitrat)/Gelatinengewichtsverhältnis von 1 : 0,3 und einem Gehalt von 1,18 Mol Silberhalogenid pro kg Emulsion mit 5 Mol-% Iodid wurden 1,5 g 4-Hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetraazainden in wäßrig-alkalischer Lösung zugesetzt und die so erhaltene Emulsion in mehrere gleiche Teile geteilt und den einzelnen Proben die aus der folgenden Tabelle 1 ersichtlichen Verbindungen in Methanol gelöst, in den angegebenen Mengen zugesetzt. Vor dem

Beguß wurden der Emulsion pro kg zugesetzt:

880 g einer 5gew.-%igen Gelatinelösung;
480 g einer 11,1gew.-%igen Kupplerdispersion des Purpurkupplers PP 13 sowie Netzmittel in wäßriger Lösung und 370 ml Wasser.

Die Emulsionen wurden auf die aus einer Silberdispersion bestehende Lichthofschuttschicht eines Celluloseacetatträgers mit einem Silberauftrag entsprechend 2,2 bis 2,3 g AgNO₃/m² vergossen.

Auf die einzelnen Emulsionsschichten wurde jeweils eine Schuttschicht, die ein Härtungsmittel der Formel



und ein Netzmittel enthält, mit einer Auftragdicke von 2 g Gelatine/m² und 340 mg Härtungsmittel/m² aufgetragen.

Die Proben wurden einer Frisch- und einer Heizschrankprüfung von 7 Tagen bei 60°C und 34% rel. Luftfeuchtigkeit und einer Tropenschrankprüfung von 7 Tagen bei 35°C und 90% rel. Luftfeuchtigkeit unterzogen.

Die Proben wurden dann in einem Sensitometer hinter einem Stufenkeil belichtet und in dem folgenden Entwickler bei 38°C 3 1/4 Minuten entwickelt.

Entwickler

	1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure-Na ₂ -salz	2 g
	Ethylendiamin-N,N,N',N'-tetraessigsäure	2 g
	Kaliumcarbonat	34,1 g
	Natriumhydrogencarbonat	1,55 g
	Natriumdisulfit	0,28 g
	Natriumsulfit	3,46 g
	Kaliumbromid	1,34 g
	Hydroxylaminsulfat	2,4 g
	4-Amino-3-methyl-N-ethyl-N-(β-hydroxyethyl)-anilin	4,7 g
	mit Wasser auf 1 l auffüllen.	

Die weitere Verarbeitung umfaßt die folgenden Bäder:

	Stopfbad	1 Minute bei 38°C;
	Bleichbad	3 1/4 Minuten bei 38°C;
	Wässern	3 1/2 Minuten bei 38°C;
	Fixierbad	3 1/4 Minuten bei 38°C;
	Wässern	5 Minuten bei 38°C.

Die verwendeten Stopp-, Bleich- und Fixierbäder entsprechen den üblicherweise verwendeten (British Journal of Photography, 1974, Seiten 597 und 598).

Die erhaltenen Ergebnisse sind aus Tabelle 1 ersichtlich.

Die erfindungsgemäßen Substanzen vermindern den hohen Schleier ohne die Empfindlichkeit und die Gradation wesentlich zu vermindern und verbessern die Lagerstabilität des fotografischen Materials.

Im Gegensatz dazu ergeben sich die zum Vergleich aufgeführten Cysteinderivate V 1, V 2 und V 3 geringere Schleierminderung bzw. drücken die Empfindlichkeit stärker.

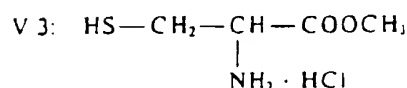
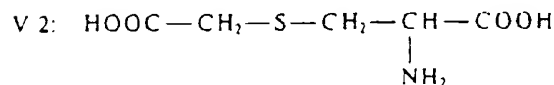
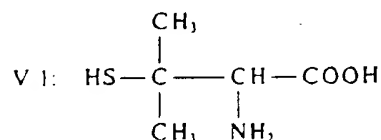


Tabelle 1

Verb. Nr.	mol · 10 ⁻⁴ / mol Ag	E _F	S _F	E _H	S _H	E _T	S _T
Kontrolle	—	33,1	0,32	32,5	0,24	32,6	0,23
1	1	33,5	0,27	32,9	0,21	32,7	0,22
1	2	33,4	0,25	32,7	0,18	32,6	0,20
1	5	33,2	0,17	32,7	0,16	32,4	0,18
2	0,5	33,1	0,27	32,9	0,20	33,4	0,23
2	1	33,4	0,24	32,7	0,18	32,8	0,22
2	2	33,1	0,19	33,0	0,17	32,8	0,23
2	4	32,9	0,15	32,4	0,15	32,1	0,21
5	1	33,3	0,25	32,9	0,20	32,7	0,20
5	2	33,1	0,22	32,7	0,19	33,1	0,20
5	4	33,1	0,20	32,2	0,17	32,6	0,20
6	1	33,5	0,27	32,9	0,21	32,9	0,24
6	2	33,3	0,25	32,6	0,21	32,8	0,22
6	4	33,1	0,22	32,5	0,20	32,8	0,23
6	8	32,9	0,18	31,8	0,19	32,6	0,21
11	1	33,4	0,28	32,8	0,20	32,7	0,20
11	2	33,1	0,23	32,5	0,21	32,1	0,17
11	4	33,4	0,19	32,4	0,24	31,8	0,14
V 1	1	32,7	0,30	32,0	0,23		
V 1	2	31,9	0,26	30,4	0,28		
V 2	2	33,2	0,31	32,4	0,19	32,4	0,22
V 2	4	33,3	0,32	32,5	0,18	32,5	0,21
V 3	1	32,7	0,30	31,8	0,28		
V 3	2	31,6	0,25	29,7	0,38		

E_F, S_F = Empfindlichkeit und Schleier der Frischprobe.

E_H, S_H = Empfindlichkeit und Schleier nach Heizschranklagerung.

E_T, S_T = Empfindlichkeit und Schleier nach Tropenschranklagerung.

Beispiel 2

Die Herstellung der Proben für Beispiel 2 erfolgte in gleicher Weise wie bei Beispiel 1 jedoch mit dem Unterschied, daß hier eine homodisperse Silberbromidiodidemulsion mit 1,5 mol-% Iodid und einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,4 µm verwendet wurde.

In Tabelle 2 sind Empfindlichkeiten und Schleierwerte der frischen Proben sowie die Änderung dieser Werte nach Lagerung belichtet, 60°C, 34% relativer Feuchte, 3 Tage und nach Lagerung belichtet, 35°C, 90% relativer Feuchte, 7 Tage aufgeführt. Wie diese Tabelle zeigt, haben die Proben mit den erfindungsgemäßen Verbindungen 1, 2 und 6 einen niedrigen Schleier und eine bessere Lagerstabilität.

An weiteren Vergleichsverbindungen wurden untersucht:

V 4 Cystein

V 5 Cystin

5 V 6 1,3-Thiazolidin-4-carbonsäure

Tabelle 2

10	Probe Nr.	Ver- bindung Nr.	$\times 10^{-4}$ mol Empf. je mol Ag frisch	Schleier frisch	Änderung Empf. u. Schleier nach Lagerung belichtet bei 60° C, 3 Tage	Änderung Empf. u. Schleier nach Lagerung belichtet bei 35° C, 90% RF, 7 Tage			
			E_F	S_F	ΔE_{HB}	$\Delta S_H \Delta E_{TB}$	ΔS_T		
15	1	Kontrolle	—	28,2	0,26	—2,5	0,09	—3,9	0,11
	2	1	1	28,8	0,26	—1,7	—0,02	—3,1	0,07
	3	1	2	29,5	0,28	—1,5	0,05	—3,0	0,09
	4	2	1	28,5	0,25	—1,6	0,02	—3,1	0,06
	5	2	2	29,3	0,24	—1,6	—0,01	—2,7	0,06
20	6	6	1	28,4	0,22	—1,4	0,03	—2,8	0,05
	7	6	2	29,0	0,20	—1,2	—0,02	—2,4	0,07
	8	V 4	1	28,7	0,38	—1,5	0,45	—2,6	0,13
	9	V 4	2	29,0	0,53	—1,1	0,76	—2,3	0,17
25	10	V 5	1	28,2	0,28	—2,3	0,06	—4,0	0,10
	11	V 5	2	28,3	0,25	—2,7	0,09	—3,7	0,07
	12	V 2	1	28,4	0,30	—1,8	0,29	—3,5	0,12
	13	V 2	2	28,8	0,33	—1,6	0,34	—3,0	0,15
	14	V 6	1	29,2	0,36	—1,0	0,41	—2,8	0,17
	15	V 6	2	29,8	0,45	—0,5	0,65	—2,2	0,20

Beispiel 3

Die Herstellung der Proben für Beispiel 3 erfolgte wieder in gleicher Weise wie bei Beispiel 1, jedoch mit dem Unterschied, daß hier eine rotsensibilisierte, heterodisperse Emulsion mit 4 mol-% Jodid und einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,55 μ m verwendet wurde. Vor dem Beguß werden der Emulsion pro kg 880 kg einer 35 5gew.-%igen Gelatinelösung und 480 kg einer 11,1gew.-%igen Kupplerdispersion des Blaugrünkupplers BG 25 sowie Netzmittel in wäßriger Lösung und 370 ml Wasser zugesetzt.

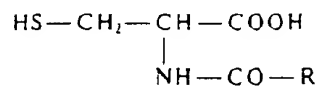
In Tabelle 3 sind Empfindlichkeits- und Schleierwerte der ungelagerten Proben sowie die Änderungen dieser Werte nach Lagerung, belichtet, 60°C, 34% relativer Feuchte, 3 Tage und nach Lagerung, belichtet, 35°C, 90% relativer Feuchte, 7 Tage aufgeführt. Wie Tabelle 3 zeigt, haben die Proben mit den erfindungsgemäßen Verbindungen 1, 2 und 6 einen niedrigeren Schleier und bessere Lagerstabilität. 40

Tabelle 3

50	Probe Nr.	Ver- bindung Nr.	$\times 10^{-4}$ mol je mol Ag	Empf.	Schleier	Änderung Empf. u. Schleier		Änderung Empf. u. Schleier	
				frisch	frisch	nach Lagerung belichtet bei 60°C, 3 Tage	$\Delta S_H \Delta E_{TB}$	nach Lagerung belichtet bei 35°C, 90% RF, 7 Tage	ΔS_T
				E_F	S_F	ΔE_{HB}			
55	16	Kontrolle	—	37,6	0,37	—0,9	0,08	—0,8	0,08
	17	1	1,5	37,3	0,32	0,1	0,02	—0,1	0,04
	18	1	3	36,8	0,25	0,2	—0,02	—0,2	—0,02
	19	2	1,5	37,0	0,28	0,1	—0,01	0,1	0,05
	20	2	3	36,2	0,20	0,1	0,04	0	—0,01
	21	6	1,5	37,2	0,31	—0,2	—0,06	0,2	—0,02
	22	6	3	36,7	0,32	0,2	—0,02	0,6	0,04
	23	V 4	1,5	37,4	0,48	1,1	0,84	0,6	0,24
	24	V 4	3	37,1	0,59	2,4	1,12	1,3	0,32
	25	V 5	1,5	37,5	0,36	—0,8	0,02	—0,8	0,07
60	26	V 5	3	37,8	0,39	—0,7	0,05	—0,6	0,09
	27	V 2	1,5	37,6	0,47	0,8	0,51	0,9	0,21
	28	V 2	3	37,4	0,52	1,2	0,82	0,3	0,25
	29	V 6	1,5	37,2	0,54	1,0	0,78	0,8	0,26
65	30	V 6	3	36,7	0,70	1,6	1,06	1,4	0,30

Patentansprüche

1. Fotografisches Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger und mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Silberhalogenidemulsionsschicht eine Verbindung der Formel



worin

R ein gegebenenfalls substituierten C_1-C_8 -Alkylrest, einen gegebenenfalls substituierten C_2-C_5 -Alkenylrest, einen gegebenenfalls substituierten C_5-C_8 -Cycloalkylrest, einen gegebenenfalls substituierten Arylrest, einen gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Rest oder gegebenenfalls substituiertes Amino bedeutet, in wirksamen Mengen enthält.

2. Fotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R für C_1-C_4 -Alkyl, Phenyl, Chlorphenyl, Methoxyphenyl, Pyridyl oder Thienyl steht.

3. Fotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 10^{-5} bis 10^{-2} mol der mercaptosubstituierten α -Acylaminocarbonsäure/mol AgNO_3 eingesetzt werden.

4. Fotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die mercaptosubstituierte α -Acylaminocarbonsäure der Silberhalogenidemulsion der mindestens einen Silberhalogenidemulsionsschicht nach der spektralen Sensibilisierung zugesetzt wird.

5. Fotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es ein fotografisches Material mit mindestens je einer rotempfindlichen, grünempfindlichen und blauempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht ist.

— Leerseite —

THIS PAGE BLANK (USPTO)